

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-176327

(43)Date of publication of application : 24.06.2003

(51)Int.Cl.

C08F290/06  
C08K 3/04  
C08K 5/14  
C08L 21/00  
F28F 21/02  
H01B 1/24  
H01M 8/02  
// H01M 8/10

(21)Application number : 2002-220859

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 30.07.2002

(72)Inventor : NOGUCHI MASAYUKI  
KOBAYASHI TOMOAKI  
IINO TADASHI

(30)Priority

Priority number : 2001237949 Priority date : 06.08.2001 Priority country : JP

## (54) ELECTROCONDUCTIVE CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electroconductive curable resin composition having excellent properties of allowing a large amount of a filler to be filled, and excellent moldability, and further to provide a separator for a fuel battery, an accumulated body for a battery, an electrode or a heat-releasing plate, having excellent electroconductivity and heat-releasability, and obtained by forming the composition in an uncured state into a sheet shape, and curing the formed composition so as to form the separator for the fuel battery, the accumulated body for the battery, the electrode or the heat-releasing plate, and a method for producing the resin composition.

**SOLUTION:** This electroconductive curable resin composition contains (A) a curable resin composition containing 2-80 wt.% elastomer having  $\geq 25$  Mooney viscosity [ML1+4 (100° C)] and (B) a carbon material in a proportion regulated so as to be (70-5):(30-95) in weight.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

(57)[Claim(s)]

[Claim 1]

(A) A carbon material containing boron of a hardenability resin composition which contains an elastomer whose Mooney viscosity ( $ML_{1+4}$  (100 \*\*)) is 25 or more at a rate of 2 – 80 mass % and

(B) 0.05 mass % – 10 mass %, (A) A conductive hardenability resin composition characterized by containing at a rate of 45–55–95 with a mass ratio of an ingredient and the (B) ingredient.

[Claim 2]

(A) 80 to elastomer 2 mass % whose Mooney viscosity (A1) ( $ML_{1+4}$  (100 \*\*)) a hardenability resin composition of an ingredient is 25 or more, And (A2) the conductive hardenability resin composition according to claim 1 being a constituent containing the radical reactivity resin 20 – 98 mass %.

[Claim 3]

(A) 80 to elastomer 2 mass % whose Mooney viscosity (A1) ( $ML_{1+4}$  (100 \*\*)) a hardenability resin composition of an ingredient is 25 or more, And (A2) the conductive hardenability resin composition according to claim 1 characterized by being a constituent which carries out 0.2–10 mass-part content of the (A3) organic peroxide to 100 (A1+A2) mass parts at the radical reactivity resin 20 – 98 mass %.

[Claim 4]

(A1) An elastomer of an ingredient Acrylonitrile–butadiene rubber, Hydrogenated nitrile rubber, styrene butadiene rubber, ethylene propylene rubber, Ethylene propylene diene ternary polymerization rubber, ethylene butadiene rubber, One sort chosen from a group which consists of fluorocarbon rubber, polyisoprene rubber, silicone rubber, acrylic rubber, and butadiene rubber, or the conductive hardenability resin composition according to claim 2 or 3 being two or more kinds of combination.

[Claim 5]

(A1) An elastomer of an ingredient Acrylonitrile–butadiene rubber, The conductive hardenability resin composition according to claim 4 which are one sort or two kinds or more of combination chosen from a group which consists of hydrogenated nitrile rubber, styrene butadiene rubber, ethylene propylene rubber, ethylene propylene diene ternary polymerization rubber, and butadiene rubber.

[Claim 6]

(A2) Radical reactivity resin of an ingredient Unsaturated polyester resin, vinyl ester resin, The conductive hardenability resin composition according to claim 2 or 3 being one sort or two sorts or more of combination chosen from allyl ester resin, urethane–acrylate–resin, alkyd resin, diallyl–phthalate–resin, 1, and 2–polybutadiene resin etc.

[Claim 7]

A carbon material of an ingredient (B) Graphite powder, artificial–graphite powder, the end of natural graphite powder, Expanded graphite powder, carbon fiber, and a fiber diameter are 0.05–10 micrometers, and fiber length 1–500–micrometer gaseous phase method carbon fiber, The conductive hardenability resin composition according to any one of claims 1 to 4, wherein a fiber

diameter is 0.5–100 nm and fiber length is the material which consists of one sort or two sorts or more of combination chosen from a group which consists of a 0.01–10-micrometer carbon nanotube and carbon black.

[Claim 8]

The conductive hardenability resin composition according to claim 7 which graphite powder is 0.1–150 micrometers in mean particle diameter, and is black lead fine complications with a lattice spacing (Co value) of 6.745Å or less.

[Claim 9]

(B) The conductive hardenability resin composition according to any one of claims 1 to 8 characterized by powder electrical specific resistance of rectangular directions being below 0.07-ohmcm to a pressurizing direction in the state where a carbon material of an ingredient pressurized so that bulk density might serve as 1.5 g/cm<sup>3</sup>.

[Claim 10]

A sheet characterized by coming to be fabricated using the conductive hardenability resin composition according to any one of claims 1 to 9.

[Claim 11]

A manufacturing method of a non-hardened sheet fabricating the conductive hardenability resin composition according to any one of claims 1 to 9 in the state where it does not harden, using an extrusion machine, a roll, and any one making machine of the calendar.

[Claim 12]

A non-hardened sheet which it comes to manufacture by the manufacturing method according to claim 11.

[Claim 13]

The non-hardened sheet according to claim 12 which are 0.5–3 mm in thickness, and 20–3000 mm in width.

[Claim 14]

A manufacturing method of a sheet cured body with a slot cutting or piercing the non-hardened sheet according to claim 12 or 13, supplying the sheet in a metallic mold, and making it heat-harden with a compacting machine.

[Claim 15]

A separator for fuel cells, an accumulation object for cells, an electrode, or a heat sink which it comes to manufacture by the manufacturing method according to claim 14 using one side or a metallic mold with a double-sided slot.

[Claim 16]

A separator for fuel cells produced by hardening the non-hardened sheet according to claim 12 or 13.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to the separator for fuel cells, the accumulation object for cells, an electrode or a heat sink, and a manufacturing method for the same especially about the conductive hardenability resin composition excellent in conductivity and heat dissipation nature.

**[0002]****[Description of the Prior Art]**

Metal, a carbon material, etc. have been used for the use which needs high conductivity conventionally. The carbon material in particular did not have corrosion like metal, and since it was a material excellent in heat resistance, lubricity, thermal conductivity, endurance, etc., the important role was come in the field of electronics, electrochemistry, energy, a transport-airplane machine, etc. sure enough. And also in the composite material by the combination of a carbon material and a polymer material, remarkable development was accomplished and one dance of the formation of highly-efficient-izing and highly efficient nature was borne. That the flexibility of molding workability improved especially by composite-ization with a polymer material is one reason the carbon material has developed in each field as which conductivity is required.

**[0003]**

Although a fuel cell generates electricity by the backward reaction of the electrolysis of water from a viewpoint of an environmental problem and energy problems using hydrogen and oxygen, there are no excretions other than water and it is observed as a clean power plant in recent years, a role with big carbon material and polymer material can be borne also here. The polymer electrolyte fuel cell is especially the most promising as a car or a noncommercial use in order to operate at low temperature. Said fuel cell can attain high-output power generation by laminating the single cell which comprised a solid polymer electrolyte, a gas diffusion electrode, a catalyst, and a separator.

**[0004]**

High conductivity is required, in order for the separator used in order to divide this single cell to usually have a slot to which fuel gas and oxidant gas are supplied, and to require the high gas impermeableness which can separate these gases thoroughly and to make internal resistance small. To excel in thermal conductivity, endurance, intensity, etc. is demanded.

**[0005]**

This separator has been conventionally examined from both sides of metal and a carbon material in order to attain these demands. Although the trial which makes the surface cover the precious metals and carbon has been carried out from the problem of corrosion resistance [ metal ], sufficient endurance is not obtained but the cost which starts covering further becomes a problem.

**[0006]**

The mold goods etc. which carried out mixed postforming of the glassy carbon and the end of carbon powder it is obtained on the other hand by calcinating the mold goods produced by examination also accomplishing many carbon materials and carrying out press forming of the

expanded graphite sheet, the mold goods which the carbon sintered compact impregnated with resin and were stiffened, and thermosetting resin, and the resin are raised as an example.

[0007]

For example, to JP,8-222241,A. In order to secure reliability and dimensional accuracy, binding material is added to carbonaceous powder, after [ heating mixing ] CIP shaping is carried out, in thermosetting resin, it is impregnated, and curing treatment is carried out and the complicated process of carving a slot by cutting is indicated by the isotropic graphite material produced by subsequently calcinating and graphitizing. Carrying out lamination compression bonding of the thermosetting resin after being impregnated to the paper containing the end of carbon powder or carbon fiber, and calcinating it on it is indicated by JP,60-161144,A.

[0008]

Carrying out injection molding of the phenol resin to a separator-shaped metallic mold, and calcinating it is indicated by JP,2001-68128,A. Although the material by which baking treatment was carried out like these examples shows high conductivity, the time which calcination takes is long and it is deficient in productivity. And since mass production nature is a high cost deficiently further when cutting is required, there are many fields difficult as a material which will spread in the future.

[0009]

Although the molding method is considered as a means by which mass production nature can expect low cost highly on the other hand, as a material applicable to it, the composite of a carbon system filler and resin is common. For example, to JP,58-53167,A, JP,60-37670,A, JP,60-246568,A, JP,64-340,B, and JP,6-22136,B. The separator which consists of thermosetting resin, such as phenol resin, black lead, and carbon to JP,57-42157,B. The separator with which the bipolar separator which consists of thermosetting resin, such as an epoxy resin, and conductive substances, such as graphite, blends expanded graphite and carbon black with thermosetting resin, such as phenol resin and furan resin, at JP,1-311570,A is indicated.

[0010]

In the separator using the composite of a carbon system filler and resin, since high conductivity was made to reveal, the fill ration of the carbon system filler needed to be increased substantially, but in order to hold molding nature and to increase content of resin, it was difficult to obtain conductivity high enough. After fabricating a constituent with a roll etc. on an accurate sheet, have also accomplished the trial hardened in the separator shape for fuel cells, in order to raise especially the thickness accuracy which is the important characteristic with the separator for fuel cells, but. Since it would not become a uniform sheet if high-filled up with a carbon system filler, the content of resin used as a matrix had been increased. Therefore, sufficient conductivity or thermal conductivity were not able to be revealed.

[0011]

In order to obtain high conductivity, when the process of the calcination which performs prolonged heating for a Plastic solid at a 1000-3000 \*\* elevated temperature was included, the time which manufacture takes became long, and there was a problem that a manufacturing process will become complicated and cost will go up.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention is made in view of this situation, and is a thing.

The purpose is to provide the conductive hardenability resin composition which was excellent in the high restoration nature of \*\*, and was excellent in molding workability.

Fabricate the constituent to a sheet shaped in the state where it does not harden, and in it The separator for fuel cells, Let it be a technical problem to provide the separator for fuel cells excellent in conductivity and heat dissipation nature obtained by making the shape of the accumulation object for cells, an electrode, or a heat sink harden, the accumulation object for cells, an electrode or a heat sink, and a manufacturing method for the same.

[0013]

[Means for Solving the Problem]

This invention persons use a carbon system filler and a hardenability resin composition as the

main raw material in view of such a situation, By tackling wholeheartedly development of a conductive hardenability resin composition which has the conductivity excellent in the cured body, and was excellent in heat dissipation nature, and making an elastomer of the amount of polymers contain in a hardenability resin composition, It could be high-filled up with a carbon system filler, and excelled in molding workability, and a conductive hardenability resin composition which can fabricate a still more uniform sheet in the state of un-hardening, and its non-hardened sheet were developed. With combination of a specific carbon material and this hardenability resin composition containing boron, with thin meat, a separator for fuel cells of high conductivity excellent in thickness accuracy, an accumulation object for cells, an electrode or a heat sink, and a manufacturing method for the same are invented, and it came to complete.

[0014]

That is, this invention for attaining said purpose relates to the following conductive hardenability resin composition, its non-hardened sheet and a separator for fuel cells using it, an accumulation object for cells, an electrode or a heat sink, its manufacturing method, etc.

[1] a carbon material containing boron of a hardenability resin composition which contains an elastomer whose (A) Mooney viscosity ( $ML_{1+4}$  (100 \*\*)) is 25 or more at a rate of 2 – 80 mass % and (B) 0.05 mass % – 10 mass %, (A) A conductive hardenability resin composition characterized by containing at a rate of 45–55–95 with a mass ratio of an ingredient and the (B) ingredient.

[2] The elastomer 80 whose Mooney viscosity (A1) ( $ML_{1+4}$  (100 \*\*)) a hardenability resin composition of the (A) ingredient is 25 or more – 2 mass %, And (A2) a conductive hardenability resin composition given in the above [1] being a constituent containing the radical reactivity resin 20 – 98 mass %.

[3] The elastomer 80 whose Mooney viscosity (A1) ( $ML_{1+4}$  (100 \*\*)) a hardenability resin composition of the (A) ingredient is 25 or more – 2 mass %, And (A2) a conductive hardenability resin composition given in the above [1] characterized by being a constituent which carries out 0.2–10 mass-part content of the (A3) organic peroxide to 100 (A1+A2) mass parts at the radical reactivity resin 20 – 98 mass %.

[0015]

[4] (A1) An elastomer of an ingredient Acrylonitrile–butadiene rubber, Hydrogenated nitrile rubber, styrene butadiene rubber, ethylene propylene rubber, Ethylene propylene diene ternary polymerization rubber, ethylene butadiene rubber, One sort chosen from a group which consists of fluorocarbon rubber, polyisoprene rubber, silicone rubber, acrylic rubber, and butadiene rubber, the above [2] being two or more kinds of combination, or a conductive hardenability resin composition given in [3].

[5] (A1) An elastomer of an ingredient Acrylonitrile–butadiene rubber, A conductive hardenability resin composition given in the above [4] which is one sort or two kinds or more of combination chosen from a group which consists of hydrogenated nitrile rubber, styrene butadiene rubber, ethylene propylene rubber, ethylene propylene diene ternary polymerization rubber, and butadiene rubber.

[6] (A2) Radical reactivity resin of an ingredient Unsaturated polyester resin, Vinyl ester resin, allyl ester resin, urethane acrylate resin, The above [2] being one sort or two sorts or more of combination chosen from alkyd resin, diallyl-phthalate-resin, 1, and 2-polybutadiene resin etc., or a conductive hardenability resin composition given in [3].

[0016]

[7] A carbon material of the (B) ingredient Graphite powder, artificial-graphite powder, the end of natural graphite powder, Expanded graphite powder, carbon fiber, and a fiber diameter are 0.05–10 micrometers, and fiber length 1–500–micrometer gaseous phase method carbon fiber, The above [1] a fiber diameter's being 0.5–100 nm, and being the material which consists of one sort as which fiber length is chosen from a group which consists of a 0.01–10–micrometer carbon nanotube and carbon black, or two sorts or more of combination. Or a conductive hardenability resin composition given in either of [4].

[8] A conductive hardenability resin composition given in the above [7] which graphite powder is 0.1–150 micrometers in mean particle diameter, and is black lead fine complications with a lattice

spacing (Co value) of 6.745A or less.

[0017]

[9] The above [1] characterized by powder electrical specific resistance of rectangular directions being below 0.07-ohmcm to a pressurizing direction in the state where a carbon material of the (B) ingredient pressurized so that bulk density might serve as 1.5 g/cm<sup>3</sup> thru/or conductive hardenability resin composition given in either of [8].

[0018]

[10] A sheet characterized by coming to be fabricated using a conductive hardenability resin composition the above [1] thru/or given in either of [9].

[11] A manufacturing method of a non-hardened sheet fabricating a conductive hardenability resin composition of a statement in the state where it does not harden, using an extrusion machine, a roll, and any one making machine of the calendar to the above [1] thru/or either of [9].

[12] A non-hardened sheet which the above [11] comes to manufacture by a manufacturing method of a statement.

[0019]

[13] A non-hardened sheet given in the above [12] which is 0.5-3 mm in thickness, and 20-3000 mm in width.

[14] A manufacturing method of a sheet cured body with a slot cutting or piercing a non-hardened sheet the above [12] or given in [13], supplying the sheet in a metallic mold, and making it heat-harden with a compacting machine.

[15] A separator for fuel cells, an accumulation object for cells, an electrode, or a heat sink which it comes to manufacture by a manufacturing method given in the above [14] using one side or a metallic mold with a double-sided slot.

[0020]

[16] A separator for fuel cells produced by the above [12] or [13] by hardening a non-hardened sheet of a statement.

[0023]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, this invention is explained in detail.

As an elastomer (A1) contained in the hardenability resin composition of the (A) ingredient in this invention, Acrylonitrile-butadiene rubber, hydrogenated nitrile rubber, styrene butadiene rubber, Ethylene propylene rubber, ethylene propylene diene ternary polymerization rubber, Ethylene butadiene rubber, fluorocarbon rubber, polyisoprene rubber, silicone rubber, Acrylic rubber, butadiene rubber, high styrene rubber, chloroprene rubber, One sort selected from urethane rubber, polyether special rubber, tetrafluoroethylene propylene rubber, epichlorohydrin rubber, polynorbornene rubber, isobutylene isoprene rubber, etc. thru/or the thing to depend on two or more kinds of combination are mentioned.

[0024]

In respect of endurance, a water resisting property, and processability, acrylonitrile-butadiene rubber especially, Hydrogenated nitrile rubber, styrene butadiene rubber, ethylene propylene rubber, Ethylene propylene diene ternary polymerization rubber, ethylene butadiene rubber, Butadiene rubber, fluorocarbon rubber, high styrene rubber, polyether special rubber, and epichlorohydrin rubber have them, and further, [ preferred ] Acrylonitrile-butadiene rubber, hydrogenated nitrile rubber, styrene butadiene rubber, ethylene propylene rubber, ethylene propylene diene ternary polymerization rubber, and butadiene rubber are preferred.

[0025]

Mooney viscosity (ML<sub>1+4</sub> (100 \*\*)) is 25 or more, and the elastomer (A1) contained in the hardenability resin composition of the (A) ingredient in this invention is 50 or more still more preferably 40 or more preferably. Or less by 25, since the loading nature of a carbon material filler is bad, if Mooney viscosity (ML<sub>1+4</sub> (100 \*\*)) is high-filled up with a carbon material filler, it will become difficult to fabricate a uniform non-hardened sheet continuously.

[0026]

Measurement of Mooney viscosity is based on JIS K6300 and is Mooney viscosity measuring apparatus. It can measure using AM-1 (made in an incorporated company Oriental energy machine factory). M of  $ML_{1+4}$  (100 \*\*) -- Mooney viscosity -- L --  $_{1+4}$  expresses 1 minute of preheating time, and operating time 4 minutes of a rotor, and 100 \*\* of test temperature of (100 \*\*) is expressed with according to form of a rotor for the L type, respectively.

[0027]

They are resin which contains a vinyl group and an allyl group at the end of a molecule, or contains the alkyl chain of a carbon-carbon unsaturated double bond or the 1st class carbon in a main chain as radical reactivity resin (A2) contained in the hardenability resin composition of the (A) ingredient in this invention, or its resin composition. For example, one sort or two kinds or more of constituents chosen from unsaturated-polyester-resin, vinyl-ester-resin, allyl ester resin, urethane-acrylate-resin, alkyd resin, diallyl-phthalate-resin, 1, and 2-polybutadiene resin etc. are mentioned.

[0028]

The resin which has a cyclic structure [ like / the isocyclic ring and heterocycle ] in a molecular skeleton in the field as which heat resistance, acid resistance, etc. are required is preferred. For example, the thing containing unsaturated polyester of a bisphenol system, vinyl ester resin, novolac type vinyl ester resin, allyl ester resin, diallyl phthalate resin, etc. is preferred at the point that heat resistance, chemical resistance, and hot water resistance can be improved. Since 1 and 2-polybutadiene resin does not include a double bond in a main chain, it is preferred at the point that heat resistance, chemical resistance, and hot water resistance can be improved.

[0029]

In this invention, the above-mentioned ingredient as an ingredient of the hardenability resin composition of the (A) ingredient (A1), (A2) The radical reactivity monomer which contains unsaturated double bonds, such as a vinyl group and an allyl group, in except can be added for the purpose of control of reaction velocity, viscosity control, improvement in crosslinking density, an adding function, etc. For example, the vinyl ester of unsaturation fatty acid ester, an aromatic vinyl compound, saturated fatty acid, or aromatic carboxylic acid and its derivative, cross-linking polyfunctional monomer, etc. are mentioned.

[0030]

As unsaturation fatty acid ester, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Octyl (meta) acrylate, dodecyl (meta) acrylate, octadecyl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate, such as cyclohexyl (meta) acrylate and methylcyclohexyl (meta) acrylate; Phenyl (meta) acrylate, Benzyl (meta) acrylate, 1-naphthyl (meta) acrylate, Fluorophenyl (meta) acrylate, chlorophenyl (meta) acrylate, Cyanophenyl (meta) acrylate, methoxyphenyl (meta) acrylate, Acrylic acid aromatic ester, such as biphenyl (meta) acrylate; Fluoromethyl (meta) acrylate, Halo alkyl (meta) acrylate, such as chloromethyl (meta) acrylate; there are glycidyl (meta) acrylate, alkylamino (meta) acrylate, alpha-cyanoacrylic ester, etc.

[0031]

As an aromatic vinyl compound, styrene, alpha-methylstyrene, chlorostyrene, styrene sulfonic acid, 4-hydroxystyrene, vinyltoluene, etc. can be mentioned.

As the vinyl ester of saturated fatty acid or aromatic carboxylic acid, and its derivative, there are vinyl acetate, vinyl propionate, benzoic acid vinyl, etc.

[0032]

As cross-linking polyfunctional monomer, ethylene glycol di(metha)acrylate, Diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, triethylene glycol di(metha)acrylate, Tetraethylene glycol di(metha)acrylate, Tripropyleneglycol di(metha)acrylate, 1, 3-butylene glycol di(metha)acrylate, 1, 4-butanediol di(metha)acrylate, 1,5-penta JIORUJI (meta) acrylate, 1,6-hexa JIORUJI (meta) acrylate, neopentyl glycol di(metha)acrylate, oligo S TERUJI (meta) acrylate, poly swine JIENJI (meta) acrylate,

[0033]

2,2-bis(4-(meth)acryloyloxy phenyl)propane, 2,2-bis(4-omega-(meta) AKURIRO yloxy pilus



ethoxy)phenylpropane, Di(meth)acrylate of \*\*; Diallyl phthalate, diallyl isophthalate, Dimetha-allyl isophthalate, terephthalic acid diaryl, 2,6-naphthalene-dicarboxylic-acid diaryl, 1,5-naphthalene-dicarboxylic-acid diaryl and allyl 1,4-xylenedicarboxylate, Aromatic-carboxylic-acid diaryl, such as diaryl 4,4'-diphenyldicarboxylate; cross-linking monomer; trimethylolethane tri(metha)acrylate of two organic functions, such as cyclohexanedicarboxylic acid diaryl and divinylbenzene,

[0034]

TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, penta ERIS toe RIRUTORI (meta) acrylate, The cross-linking monomer of three organic functions, such as Tori (meta) allyl isocyanurate, Tori (meta) allyl cyanurate, triallyl trimellitate, and diallyl chlarendate; the cross-linking monomer of four organic functions like penta ERIS toll tetra (meta) acrylate, etc. are mentioned.

In order to raise heat resistance, hot water resistance, etc. also in this, addition of cross-linking polyfunctional monomer is desirable.

[0035]

As organic peroxide (A3) contained in the hardenability resin composition of the (A) ingredient in this invention, publicly known things, such as dialkyl peroxide, acyl peroxide, hydroperoxide, ketone peroxide, and peroxy ester, can be used. As an example, benzoyl peroxide, 1-cyclohexyl 1 \*\*MECHIRU ethyl peroxy 2-ethyl hexanate, 1, 1, 3, 3 \*\*TETO lame chill butylperoxy 2-ethyl hexanate, 1,1-bis(tert-butyl peroxide)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(tert-butyl peroxide) cyclohexane, 2,2-bis(4,4-dibutyl peroxy cyclohexyl)propane,

[0036]

t-hexyl peroxy 2-ethyl hexanate, tert-butyl peroxide-2-ethyl hexoate, 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexane, 2,5-dimethyl- 2,5-JI (benzoylperoxy) hexane, T-butyl peroxybenzoate, t-butyl cumyl peroxide, p-menthonaphtene hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide, a cumene hydroperoxide, dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxide, and 2,5-dimethyl- 2,5-dibutyl peroxy hexyne-3 grade are mentioned.

[0037]

Also in them, the thing whose decomposition temperature is 90 \*\* to 190 \*\* and whose activation energy is 30 or more Kcal/mol is preferred in respect of the molding cycle of a product, intensity, and endurance. For example, 1,1-bis(tert-butyl peroxide)cyclohexane and 1,1-bis(tert-butyl peroxide)-3, 3, 5-trimethylcyclohexane, 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexane, 2,5-dimethyl- 2,5-JI (benzoylperoxy) hexane, T-butyl peroxybenzoate, t-butyl cumyl peroxide, p-menthonaphtene hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide, a cumene hydroperoxide, dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxide, and 2,5-dimethyl- 2,5-dibutyl peroxy hexyne-3 grade are mentioned.

[0038]

The mass ratios of the elastomer (A1) in the above-mentioned hardenability resin composition and radical reactivity resin (A2) are 80 to elastomer 2 mass %, and 20 to radical reactivity resin 98 mass % (A1+A2 is made into 100 mass %). If an elastomer exceeds 80 mass %, the conductivity of a hardened material will fall and sheet forming nature will worsen by less than 2 mass %. They are 60 to elastomer 10 mass %, and 40 to radical reactivity resin 90 mass % preferably [ it is desirable and ] to 70 to elastomer 5 mass %, 30 to radical reactivity resin 95 mass %, and a pan.

[0039]

Organic peroxide (A3) (good [ to carry out 0.2-10 mass-part addition to 100 mass parts of elastomer (A1) + radical reactivity resin (A2) ]) contained in a hardenability resin composition It is 0.8 to 6 mass part still more preferably 0.5 to 8 mass part more preferably. When the addition of organic peroxide (A3) exceeds ten mass parts, the gas emitted by disassembly of organic peroxide may increase, and it may become a cause of an airtight fall of a product. In 0.2 or less mass part, since the crosslinking density of a product becomes low, intensity may fall, and endurance may also fall further.

[0040]

As a carbon material of the (B) ingredient in this invention, Graphite powder, artificial-graphite powder, end of natural graphite powder, and expanded graphite powder, carbon fiber, The mixture which consists of one sort as which a fiber diameter is 0.05-10 micrometers, fiber length is 1-

500-micrometer gaseous phase method carbon fiber, a fiber diameter is 0.5–100 nm, and fiber length is chosen from a 0.01–10-micrometer carbon nanotube and carbon black thru/or two sorts or more of combination is preferred.

[0041]

As for graphite powder, it is desirable for mean particle diameter to be 0.1–150 micrometers, and for lattice spacings (Co value) to be black lead fines of 6.745A or less, and it is still more preferred to contain boron.

In order that the mean particle diameter containing boron may raise 0.1–150 micrometers and a lattice spacing (Co value) may improve the conductivity of black lead fines, and the restoration nature to resin with black lead fines of 6.745A or less, it is obtained by adding and graphitizing a boron compound in the case of graphitization.

When not adding boron, if graphitized, a degree of graphitization (degree of crystallinity) falls, a lattice spacing (henceforth "Co value") becomes large, and the graphite powder of sufficient high conductivity may not be obtained.

[0042]

The gestalt of content of boron will not be cared about if boron and/or a boron compound are mixed in black lead, but what exists between the layers of graphite crystals, and the thing by which some carbon atoms which form graphite crystals were replaced by the boron atom are mentioned as a more suitable thing. What kind of bond forms, such as a covalent bond and an ionic bond, may combination of a boron atom and a carbon atom when some carbon atoms are replaced by a boron atom be?

[0043]

In order to obtain these black lead fines, corks are usually manufactured first. A petroleum system pitch, the pitch of a Carboniferous system, etc. are used, and the raw material of corks carbonizes these raw materials, and makes them corks.

[0044]

How to carry out after-grinding conducting graphitization treatment of the corks generally to use graphitization powder from corks, There are the method of grinding the burned product (corks and this burned product are set and it is called corks etc.) which added the binder to the method of grinding after graphitizing the corks themselves, or corks, and was fabricated and calcinated after conducting graphitization treatment, and powdering, etc. It is good to use the method of graphitizing after grinding corks etc. in this invention. What heat-treated preferably 2000 \*\* or less of corks of the raw material below 1200 \*\* since it was better for a crystal not to be developed as much as possible is suitable.

[0045]

When conducting graphitization treatment of the powder, such as corks, was carried out, crystallization not only progresses, but the surface area of particles became small simultaneously and it found out that it was convenient in this point.

For example, although the specific surface area of corks powder with a mean particle diameter of about 10 micrometers which ground and obtained corks is about  $14\text{m}^2/\text{g}$ , if this is graphitized above 2800 \*\*, specific surface area will be set to  $2\text{--m}^2/\text{g}$ – $3\text{--m}^2/\text{g}$ .

[0046]

However, after graphitizing, when it grinds, it changes also with particle diameter, but more than at least  $5\text{--m}^2/\text{g}$  becomes more than  $10\text{--m}^2/\text{g}$  depending on the case. By the method of graphitizing after grinding as compared with this, since the surface was purified or smoothed when the rearrangement of the carbon atom was carried out and surface [ a part of ] evaporated at an elevated temperature when graphitized, it is thought that specific surface area falls.

[0047]

A high velocity revolution grinder (a hammermill, a pin mill, a cage mill), various ball mills (a tumbling mill, a vibration mill, a planetary mill), a stirrer mill (a bead mill, attritor, a flow conduit type mill, ANYURAMIRU), etc. can be used for grinding of corks etc. It is usable by selecting conditions also with the screen mill of a pulverizing mill, a turbo mill, a super micron mill, and a jet mill. It is good to grind corks etc. using these grinders, to classify powder by selection of the

grinding conditions in that case, and necessity, and to make it go into the range whose mean particle diameter is 0.1 micrometer – 150 micrometers. Particle diameter removes substantially the particles over 0.1 micrometer or less and/or 150 micrometers preferably, and it is made for these particles to become below 1 mass % preferably respectively below in 5 mass %.

[0048]

As for the graphite powder in this invention, it is preferred to contain boron, in mean particle diameter, as for a particle size, 0.1 micrometer – 150 micrometers are preferred, and they are 5 micrometers – 80 micrometers still more preferably 1 micrometer – 100 micrometers more preferably. Particle diameter was measured by the laser-diffraction-and-scattering method. Weighing of 50 mg of the samples is carried out, and it specifically adds to 50 ml of distilled water, and also after adding 0.2 ml of Triton (surface-active agent) solution 2% and carrying out ultrasonic dispersion for 3 minutes, it measures with the micro track HRA device by Nikkiso Co., Ltd.

[0049]

As a method of classifying corks powder etc., as long as separation is possible, any may be sufficient, but, a part for for example, an arrow — a way — air current classifiers, such as a forced vortex style type centrifugal classifier (a micron separator, TABOPU REXX, a turbo classifier, a super separator) and an inertial classifier (advanced BACHUURU impactor, elbow jet), can be used. It is usable in the wet sedimenting method, a centrifugal classification method, etc.

[0050]

In order to obtain the graphite powder of this invention, B simple substance,  $H_3BO_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $B_4C$ , BN, etc. are added as a source of boron to powder, such as corks before conducting graphitization treatment, and it mixes well and graphitizes. If mixing of a boron compound is uneven, graphite powder not only becomes uneven, but a possibility of sintering at the time of graphitization will become high. As for these sources of boron, in order to make it mix uniformly, it is preferably preferred to make it the powder which has the particle diameter of about 20 micrometers or less, and to mix to powder, such as corks, 50 micrometers or less.

[0051]

Although the higher one of the graphitization temperature of powder, such as corks including the source of boron, is preferred, since there are restrictions of a device etc., the range of 2500–3200 \*\* is preferred. The method of using the Atchison furnace which puts powder into a graphite crucible and energizes it directly, the method of heating powder with graphite heating elements, etc. can be used for the graphitization method.

[0052]

As for the graphite powder of boron content of this invention, what has good crystallinity as much as possible is desirable, as for Co value of the black lead structure in which the hex-steel surface layer was piled up, 6.745A or less is desirable, and 6.730A or less is 6.720A or less still more preferably more preferably. Thus, the electrical specific resistance of a cured body can be lowered by raising crystallization of graphite powder.

[0053]

Expanded graphite powder for example, natural graphite and the black lead in which the crystal structure developed into pyrolytic graphite equal altitudes, They are the powder obtained by carrying out dipping treatment to the solution of the strong acid voltinism of the mixture of concentrated sulfuric acid and nitric acid, and the mixture of concentrated sulfuric acid and hydrogen peroxide solution, making a graphite lamellar compound generate, carrying out rapid heating after rinsing, and carrying out expansion processing of the C shaft orientations of graphite crystals, and the powder which ground what rolled it to the sheet shaped once.

[0054]

As carbon fiber, the pitch system made from heavy oil, a byproduction oil, coal tar, etc. and the PAN system made from polyacrylonitrile are mentioned.

[0055]

Gaseous phase method carbon fiber is obtained by carrying out the thermal decomposition

reaction of the organic compounds, such as benzene, toluene, and natural gas, to a raw material at 800–1300 \*\* with hydrogen gas under existence of transition metal catalysts, such as ferrocene, for example. It is preferred to carry out conducting graphitization treatment at about 2500–3200 \*\* after that. Conducting graphitization treatment is more preferably carried out at about 2500–3200 \*\* with the graphitized catalyst of boron, boron carbide, beryllium, aluminum, silicon, etc.

[0056]

In this invention, it is preferred that a fiber diameter uses 0.05–10 micrometers, and fiber length uses 1–500-micrometer gaseous phase method carbon fiber, more preferably, a fiber diameter is 0.1–5 micrometers, fiber length is 5–50 micrometers, still more preferably, a fiber diameter is 0.1–0.5 micrometer, and fiber length is 10–20 micrometers.

[0057]

With a carbon nanotube, not only the mechanical strength but a field emission function and a hydrogen absorption function attract attention industrially in recent years, and their eyes are beginning to be further turned also to a magnetic function. This kind of carbon nanotube is called a graphite whisker, filamentous carbon, a graphite fiber, a super-thin carbon tube, a carbon tube, carbon fibril, a carbon micro tube, a carbon nano fiber, etc. The graphite film which forms a tube appears in a carbon nanotube further, and there are a certain monolayer carbon nanotube and a multiwalled carbon nanotube which is multilayers in it. Although it is both usable with this invention, the cured body of conductivity and a mechanical strength is obtained preferably. [ that it is higher using a monolayer carbon nanotube ]

[0058]

A carbon nanotube, for example Arc discharge process given (P23 – 57 or P1998 issue) in the Corona Publishing publication “foundation of a carbon nanotube”, It produces with a laser vaporization method, a thermal decomposition method, etc., and in order to raise purity further, it is obtained by refining with a hydrothermal method, a centrifuge method, ultrafiltration, an oxidation style, etc. More preferably, in order to remove an impurity, high temperature processing is carried out in an about 2500–3200 \*\* inert gas atmosphere. High temperature processing is carried out at about 2500–3200 \*\* among an inert gas atmosphere with the graphitized catalyst of boron, boron carbide, beryllium, aluminum, silicon, etc. still more preferably.

[0059]

It is preferred that a fiber diameter uses 0.5–100 nm, and fiber length uses a 0.01–10-micrometer carbon nanotube in this invention. More preferably, a fiber diameter is 1–10 nm, fiber length is 0.05–5 micrometers, still more preferably, a fiber diameter is 1–5 nm, and fiber length is 0.1–3 micrometers.

[0060]

The fiber diameter of the gaseous phase method carbon fiber in this invention and a carbon nanotube and the fiber length can measure with an electron microscope.

[0061]

The Ketchen black obtained by the pyrolysis of incomplete combustion, such as natural gas, and acetylene as carbon black, Acetylene black, the furnace carbon obtained by the incomplete combustion of a hydrocarbon oil or natural gas, the thermal carbon obtained by the pyrolysis of natural gas, etc. are mentioned.

[0062]

As for the carbon material of the (B) ingredient in this invention, it is desirable for the powder electrical specific resistance of rectangular directions to be low as much as possible to a pressurizing direction when bulk density is made into  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ , it is preferred that it is below 0.07-ohmcm, and it is more preferred that it is below 0.01 moreohmcm. If the electrical specific resistance of a carbon material exceeds 0.07-ohmcm, the conductivity of the cured body produced by hardening a constituent with hardening resin will become low, and a desired cured body will not be obtained.

[0063]

The measuring method of the electrical specific resistance of this graphite powder is shown in

drawing 1 and drawing 2. A cradle and 4 are side frames and the electrode (+) and electrode (-) which 1 and 1' becomes from a copper plate in drawing 1, the compression rod in which 2 consists of resin, and 3 all consist of resin. 5 is the graphite powder of a sample. 6 is a lower end of a sample and is a potential tap provided in the vertical center section at space.

[0064]

The electrical specific resistance of a sample is measured as follows using the four probe method shown in this drawing 1 and drawing 2. A sample is compressed with the compression rod 2. Electrode (+) Current (I) is passed from 1 to electrode(-)1'. Voltage (V) between terminals is measured with the terminal 6. At this time, voltage uses a value when a sample is made into bulk density  $1.5 \text{ g/cm}^3$  with a compression rod. It will become  $R=V/I$  if electrical resistance (between terminals) of a sample is set to R (ohm). From now on, it can ask for electrical specific resistance by  $\rho=R \cdot S/L$ . [ $\rho$ : The cross-section area ( $\text{cm}^2$ ) of rectangular directions and L are the distance (cm) between the terminals 6 to the energizing direction of electrical specific resistance and S= sample, i.e., a pressurizing direction.]. Width is about 1 cm and, in the section of rectangular directions, the length (height) of 0.5 cm – 1 cm, 4 cm in length of an energizing direction, and the distance (L) between terminals is [ sample ] 1 cm in actual measurement.

[0065]

When boron is included in the carbon material of the (B) ingredient of this invention, it is preferred 0.05 mass %–10 mass % To be contained in a carbon material. The graphite powder of the high conductivity which the amount of boron makes the purpose by less than 0.05 mass % may not be obtained, and it is not desirable. Even if the amount of boron is contained exceeding 10 mass %, the improvement effect of the conductive improvement in a carbon material is small, and is not preferred.

[0066]

It can be made to contain by using the boron content black lead fines of this invention independently, or blending with other carbon materials as a method of making boron containing. Into items, such as an artificial graphite, natural graphite, carbon fiber, gaseous phase method carbon fiber (VGCF), and a carbon nanotube (CNT), or a mixture, as a source of boron, B simple substance,  $\text{B}_4\text{C}$ , BN,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , etc. can be added, and it can be made to contain by mixing well and carrying out conducting graphitization treatment at about 2500–3200 \*\*.

[0067]

The hardenability resin composition (A) and carbon material (B) of this invention are a mass ratio, and are a rate of 70–5:30–95. (A) If the addition of an ingredient exceeds 70 mass % and the (B) carbon material becomes less than 30 mass %, the conductivity of a cured body will become low. (A) the rate of an ingredient and the (B) ingredient -- more -- desirable -- a mass ratio -- 45–5:55–95 -- it is a rate of 20–10:80–90 in a mass ratio still more preferably.

[0068]

Furthermore, to the conductive hardenability resin composition of this invention. In order to improve hardness, intensity, conductivity, a moldability, endurance, weatherability, a water resisting property, etc., Additive agents, such as glass fiber, an inorganic fiber filler, organic textiles, UV stabilizer, an antioxidant, a defoaming agent, a leveling agent, a release agent, lubricant, water repellent, a thickener, a low profile additive, a giving hydrophilic characteristic agent, and a bridge construction auxiliary agent, can be added.

[0069]

In order to obtain the conductive hardenability resin composition of this invention, It is preferred to make it mix as uniformly as possible, keeping it constant at the temperature which uses the mixer and kneading machine which are generally used in each above-mentioned ingredient in the pitch fields, such as a roll, an extrusion machine, a kneader, a Banbury mixer, a Henschel mixer, and a planetary mixer, and hardening does not start. When adding organic peroxide, after mixing all the other ingredients uniformly, it is good to add organic peroxide finally and to mix.

[0070]

The obtained conductive hardenability resin composition is once fabricated at the temperature

which uses an extrusion machine, a roll, a calendar, etc. and from which hardening does not begin on predetermined thickness and the sheet of width, in order to obtain the separator for fuel cells with sufficient thickness accuracy. For example, when using an extrusion machine, after temperature throws in and carries out extrusion molding of powder or the massive conductive hardenability resin composition to the extrusion machine with the dice for sheet forming kept at 100 \*\* from 60 \*\*, a conveyor etc. take over.

[0071]

In order to fabricate thickness with sufficient accuracy more, it is preferred to roll in a roll or a calendar after shaping with an extrusion machine. In order to lose the void and air in a sheet, it is preferred to carry out extrusion molding by a vacua. A conveyor etc. take over, after feeding powder or a massive conductive hardenability resin composition into 2 rolls which rotate at the uniform velocity kept at 100 \*\* and sheet-izing it from the temperature of 20 \*\*, when using a roll. In order to fabricate thickness with sufficient accuracy more, rolling in a roll or a calendar further is preferred after sheet-izing.

[0072]

The conductive hardening resin products obtained from the conductive hardenability resin composition of this invention, Although not limited, it is especially developed for the purpose of production of the separator for fuel cells, the accumulation object for cells, an electrode, or a heat sink, and is useful to the separator for fuel cells, the accumulation object for cells, an electrode, or a heat sink.

[0073]

When producing the separator for fuel cells, the accumulation object for cells, an electrode, or a heat sink from the sheet produced by carrying out like the above, the obtained sheet is cut into the target size, for example. Or the separator for fuel cells, the accumulation object for cells, an electrode, or a heat sink is obtained by piercing, arranging the sheet in one sheet or two or more sheet parallel in a metallic mold with a double-sided slot, or inserting in piles, and heat-hardening with a compacting machine. In order to acquire an excellent article without a defect, it is preferred to make the inside of a cavity into a vacuum in the case of hardening. In order to correct the curvature of a product, after hardening is the presser-foot board controlled by 10-50 \*\*, and it is preferred to pressurize and cool by 3 or more MPa.

[0074]

It is important to embrace the kind of constituent, and to select and search for the optimal temperature as conditions for hardening. For example, it can determine suitably in the range of for [ for / 30 seconds / - ] 1200 seconds in a 120-200 \*\* temperature requirement. Perfect hardening can be carried out after hardening by giving for 10 minutes - AFUTAKYUA during 600 minutes in a 150-200 \*\* temperature requirement. The curvature of a product can be controlled by carrying out by pressurizing 5 or more MPa of post cure \*\*.

[0075]

In this invention, if it has the performance with which it is satisfied of demand characteristics, respectively as the separator for fuel cells, the accumulation object for cells, an electrode, or a heat sink, there will be no limitation in particular, but what has the characteristic described below is preferred. That is, below  $2 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \text{cm}$  of volume resistivity is preferred, it is below  $8 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{cm}$  more preferably, and below  $5 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{cm}$  is especially used for the separator use for fuel cells suitably. Below  $2 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \text{cm}^2$  is preferred, contact resistance is below  $1 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \text{cm}^2$  more preferably, and below  $7 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{cm}^2$  is especially preferred for it.

[0076]

1.0 or more W/m-K is preferred, thermal conductivity is 4.0 or more W/m-K more preferably, and 10 or more W/m-K is especially preferred for it. Below  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  of the permeability which is weighted solidity important as a separator for fuel cells is preferred, It is below  $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$  more preferably, and below  $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$  is especially preferred.

[0077]

The example of the sheet with a double-sided slot was shown in drawing 3. Generally

constituting a fuel cell using such a double-sided fluting sheet cured body is performed, and it does not need explanation (for example, JP,58-53167,A).

[0078]

Since the conductive hardenability resin composition of this invention can fabricate a continuous sheet even if it is high-filled up with a carbon material, it is the optimal as a composite material etc. of the field of which thickness accuracy is required, for example, electronics relation. Since a very highly efficient thing is obtained in that the cured body can reproduce the conductivity and thermal conductivity of black lead infinite, and it excels in heat resistance, corrosion resistance, molding accuracy, etc., It is useful for each use, such as several kinds of parts, such as an electronics field, electrical machinery, machinery, and a vehicle, and is especially mentioned as a suitable material for materials, such as a separator for fuel cells, an accumulation object for cells, an electrode, or a heat sink.

[0079]

[Example]

Although an example explains this invention still in detail below, this invention is not limited to an example at all.

[0080]

The used material is shown below.

(A) Ingredient (hardenability resin composition)

A1: Elastomer

NBR1 (acrylonitrile-butadiene rubber; Nipol DN003 by Nippon Zeon Co., Ltd., Mooney viscosity (ML<sub>1+4</sub>(100 \*\*):78))

NBR2 (acrylonitrile-butadiene rubber; Nipol 1312 by Nippon Zeon Co., Ltd., Mooney viscosity (ML<sub>1+4</sub> (100 \*\*): since it is liquefied, measurement is impossible))

EPDM (ethylene propylene diene rubber; EP25 by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Mooney viscosity (ML<sub>1+4</sub>(100 \*\*):90))

SBR (styrene butadiene rubber; SL574 by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Mooney viscosity (ML<sub>1+4</sub>(100 \*\*):64))

[0081]

A2: Radical reactivity resin

ALE (allyl ester resin; AA101 by Showa Denko K.K.)

VE1 (vinyl ester resin; the Showa High Polymer Co., Ltd. make, prototypes, 5 % of the weight of phenol NOBORAKU system diallyl phthalate content; viscosity 2.1 (Pa-sec, 80 \*\*))

VE2 (vinyl ester resin; Showa High Polymer Co., Ltd. make H-600)

UP (unsaturated polyester resin; U-Pica 5836 by Japan U-PiCA Co., Ltd.)

[0082]

A3: Organic peroxide

DCP (dicumyl peroxide; park mill D by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.)

(B) Ingredient (carbon material)

B1: Boron content black lead fines were obtained by the following methods.

[0083]

It is a pulverizer about the LPC-S corks by Nippon Steel Chemical Co., Ltd. (henceforth "the corks A") which are non-needle coke (\*\*\*\*\*). Coarse grinding was carried out to the size of 2 mm - 3 mm or less by the [Hosokawa Micron CORP. make]. This coarse-grinding article was pulverized with the jet mill (IDS2UR, Product made from Japanese pneumatic one).

[0084]

Then, the classification adjusted to desired particle diameter. Particle removal of 5 micrometers or less performed the air current classification using the turbo classifier (TC15N, product made from Nissin Engineering). 0.6 kg of boron carbide (B<sub>4</sub>C) was added to some of this adjusted pulverizing article [ 14.4 kg of ], and it mixed for 5 minutes at 800 rpm with the Henschel mixer. This was enclosed with the with 40 cm in inside diameter, and a capacity of 40 l. graphite crucible with a lid, and it put into the graphitizing furnace using a graphite heater, and graphitized

at the temperature of 2900 \*\*. Powder was taken out after cooling this radiationally and 14-kg powder was obtained. The obtained black lead fines were the mean particle diameter of 20.5 micrometers, a lattice spacing (Co value) of 6.716 Å, and B content 1.3 mass %.

[0085]

B-2: The black lead fines which do not contain boron were obtained by the following methods. Coarse grinding of the corks A was carried out to the size of 2 mm – 3 mm or less with the pulverizer. This coarse-grinding article was pulverized with the jet mill. Then, the classification adjusted to desired particle diameter. Particle removal of 5 micrometers or less performed the air current classification using the turbo classifier. This was enclosed with the with 40 cm in inside diameter, and a capacity of 40 l. graphite crucible with a lid, and it put into the graphitizing furnace using a graphite heater, and graphitized at the temperature of 2900 \*\*. After cooling this radiationally, powder was taken out and black lead fines were obtained. The obtained black lead fines were the mean particle diameter of 20.5 micrometers, a lattice spacing (Co value) of 6.758 Å, and B content 0 mass %.

[0086]

UFG:artificial-graphite; -- Showa Denko K.K. make UFG30

EXP:expanded graphite; -- Japan black lead industrial incorporated company make EXP-50EL VGCF(Showa Denko [ K.K. ] registered trademark): Gaseous phase method carbon fiber; Showa Denko K.K. make VGCF-G (the fiber diameter of 0.1–0.3 micrometer, 10–50 micrometers of fiber length)

CNT: The carbon nanotube was obtained by the following methods.

[0087]

On a graphite stick 6 mm in diameter, and 50 mm in length, along with the medial axis, a hole 3 mm in diameter and 30 mm in depth was made from the tip, rhodium (Rh):platinum (Pt):graphite (C) was stuffed into this hole as powder mixture of the wt. ratio 1:1:1, and the anode was produced. On the other hand, the negative pole 13 mm in diameter and 30 mm in length which consists of graphite of purity 99.98% was produced.

[0088]

The placed opposite of these electrodes was carried out to the reaction vessel, and it connected with DC power supply. And the inside of a reaction vessel was replaced by gaseous helium of 99.9% of purity, and DC arc discharge was performed. Then, the soot (chamber soot) adhering to a reaction vessel wall and the soot (negative pole soot) deposited on the negative pole were collected. The pressure and current in a reaction vessel were performed by 600Torr and 70A. During the reaction, it was operated so that the gap between the anode and the negative pole might always be set to 1–2 mm.

[0089]

Water and ethanol put in the mixed solvent of 1:1, carried out ultrasonic dispersion, collected the dispersion liquid, and, as for the collected soot, removed the solvent with the rotary evaporator. And after carrying out ultrasonic dispersion of the sample into the 0.1% solution of the benzalkonium chloride which is a cationic surfactant, it centrifuged for 30 minutes at 5000 rpm, and the dispersion liquid were collected. It refined by heat-treating the dispersion liquid in the 350 \*\* air for 5 hours, and the fiber diameter obtained 1–10 nm, and fiber length got a 0.05–5-micrometer carbon nanotube.

[0090]

The measuring method of the physical properties of a cured body is shown below.

Volume resistivity :

Based on JIS K7194, it measured with the four point probe method.

[0091]

Contact resistance value :

The specimen 21 (20mmx20mmx2mm) and the carbon board 22 ( $1.5 \times 10^{-3}$ Ωcm, 20mmx20mmx1mm) are contacted with the device shown in drawing 4, it is inserted with the copper plate 23, and the load of 98N is added. And the constant current of 1A was sent through the penetrating direction, and resistance was calculated by contacting the terminal 24 to the



interface of the specimen 21 and the carbon board 22, and measuring voltage. The cross-section area which touches was integrated to the value, and it was made it with the contact resistance value.

[0092]

Flexural strength, the rate of bending flexibility, and bending strain :

Based on JIS K6911, the specimen was bent and 64 mm of Sepang intervals measured it with the three-point type flexural strength measuring method on condition of speed 2 mm/min.

Specimen size was performed at 100x10x1.5 mm.

[0093]

Thermal conductivity :

With the laser flash method ( $t_1 / t_2$  method, and laser flash method thermal constant measuring device LF/TCM FA 8510B physical science electrical-and-electric-equipment company make), the specimen (phi10mm, thickness 1.7 mm) was measured among the temperature of 80 \*\*, and a vacuum on condition of irradiation light ruby laser radiation (excitation voltage of 2.5 kV).

[0094]

Gas permeability :

Based on the JIS K7126 A method, it measured using helium gas at 23 \*\*.

[0095]

Sheet forming nature :

Sheet forming of the hardenability conductive resin composition was switched on and carried out using 10-inch 2 rolls on with the roll temperature of 60 \*\*, the gap width of 2 mm of a roll, and a number of rotations of 15 rpm conditions, and the moldability and appearance were evaluated.

[0096]

Boron content in a carbon material :

It measured using the inductively-coupled-plasma-source-mass-spectrometry device (ICP-MS) (product made from SEIKO electron SPQ9000).

[0097]

Profile irregularity :

The surface of the sheet cured body was uniformly divided into 16, each central point was measured in a micrometer, and it computed from those averages.

[0098]

#### Examples 1-15

Using the pressure type kneader (capacity: 1L), Examples 1-15 were with the temperature of 70 \*\*, and a number of rotations of 40 rpm conditions, supplied the elastomer component first and performed the mastication for 1 minute. Next, radical reactivity resin and a carbon material were thrown in, it kneaded for 5 minutes, DCP was supplied after that, and it kneaded for 2 minutes. a constituent -- 80vol% of kneader capacity -- the whole quantity was adjusted so that it might fill up. After kneading the constituent using 10-inch 2 rolls on condition of with the roll temperature of 60 \*\*, the gap width of 2 mm of a roll, and a number of rotations of 15 rpm uniform rotation, The 2-mm-thick sheet was fabricated, the sheet was cut and fed into the metallic mold which can do a 100x100x1.5-mm plate, it hardened for 5 minutes under the application of pressure of the die temperature of 170 \*\*, and 30MPa using a 50t compacting machine, and the cured body was obtained.

[0099]

#### Comparative examples 1-2

Using the pressure type kneader (capacity: 1L), the comparative examples 1-2 were with the temperature of 70 \*\*, and a number of rotations of 40 rpm conditions, supplied the elastomer component first and performed the mastication for 1 minute. Next, radical reactivity resin and a carbon material were thrown in, it kneaded for 5 minutes, DCP was supplied after that, and it kneaded for 2 minutes. a constituent -- 80vol% of kneader capacity -- the whole quantity was adjusted so that it might fill up. The kneaded material was fed into the metallic mold which can do a 100x100x1.5-mm plate, it hardened for 5 minutes under the application of pressure of the

die temperature of 170 \*\*, and 30MPa using a 50t compacting machine, and the cured body was obtained.

[0100]

#### Comparative example 3

Using the pressure type kneader (capacity: 1L), the comparative examples 3 were with the temperature of 70 \*\*, and a number of rotations of 40 rpm conditions, supplied the elastomer component first and performed the mastication for 1 minute. Next, radical reactivity resin and a carbon material were thrown in, it kneaded for 5 minutes, DCP was supplied after that, and it kneaded for 2 minutes. a constituent -- 80vol% of kneader capacity -- the whole quantity was adjusted so that it might fill up. After kneading the constituent using 10-inch 2 rolls on condition of with the roll temperature of 60 \*\*, the gap width of 2 mm of a roll, and a number of rotations of 15 rpm uniform rotation, The 2-mm-thick sheet was fabricated, the sheet was cut and fed into the metallic mold which can do a 100x100x1.5-mm plate, it hardened for 5 minutes under the application of pressure of the die temperature of 170 \*\*, and 30MPa using a 50t compacting machine, and the cured body was obtained.

[0101]

#### Example 16

Using 10-inch 2 rolls, the 1.7-mm-thick non-hardened sheet was fabricated on the roll temperature of 60 \*\*, the gap width of 1.7 mm of a roll, and the conditions of uniform rotation with a number of rotations of 15 rpm, and the constituent first used in Example 1 was cut into the size of 280x200 on them. Next, the sheet was fed into the metallic mold which can fabricate the plate where the slot of a 1-mm pitch is made to both sides in the size of 280x200x1.5 mm, it hardened for 3 minutes under the application of pressure of the die temperature of 170 \*\*, and 60MPa using a 500t compacting machine, and the sheet cured body with a double-sided slot was obtained.

[0102]

#### Example 17

Using 60phi single screw extruder, on with the temperature of 60-90 \*\*, and a number of rotations of 40 rpm conditions, extrusion molding of the non-hardened sheet 1.8 mm in thickness and 70 mm in width was carried out, and the constituent first used in Example 1 was cut into the size of 200x70. Next, in the size of 280x200x1.5 mm, the slot of a 1-mm pitch arranged four sheets of the sheet in the metallic mold which can fabricate the plate made into both sides, and fed it into it in parallel, it hardened for 3 minutes under the application of pressure of the die temperature of 170 \*\*, and 60MPa using a 500t compacting machine, and the sheet cured body with a double-sided slot was obtained.

[0103]

[0104]

#### Comparative example 4

The constituent used in Example 1 is ground using cooling mold WIREMIRU (made by Yoshida Dental Mfg.), In the size of 280x200x1.5 mm of the powder, the slot of a 1-mm pitch put in order in parallel the sheet cut into the metallic mold which can fabricate the plate made into both sides, and threw it in, it hardened for 3 minutes under the application of pressure of the die temperature of 170 \*\*, and 60MPa using a 500t compacting machine, and the sheet cured body with a double-sided slot was obtained.

[0105]

#### Comparative example 5

The constituent obtained by the comparative example 2 is ground using cooling mold WIREMIRU (made by Yoshida Dental Mfg.), In the size of 280x200x1.5 mm of the powder, the slot of a 1-mm pitch put in order in parallel the sheet cut into the metallic mold which can fabricate the plate made into both sides, and threw it in, it hardened for 3 minutes under the application of pressure of the die temperature of 170 \*\*, and 60MPa using a 500t compacting machine, and the sheet cured body with a double-sided slot was obtained.

[0106]

#### Example 18

Example 18 measured the physical properties at the time of using the sheet cured body with a double-sided slot of Example 16 for the separator for fuel cells.

[0107]

Example 19

Example 19 measured the physical properties at the time of using the sheet cured body with a double-sided slot of Example 17 for the separator for fuel cells.

[0108]

Comparative example 6

The comparative example 6 measured the physical properties at the time of using the sheet cured body with a double-sided slot of the comparative example 4 for the separator for fuel cells.

[0109]

Comparative example 7

The comparative example 7 measured the physical properties at the time of using the sheet cured body with a double-sided slot of the comparative example 5 for the separator for fuel cells.

[0110]

[Table 1]

		実施例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
エラストマー	NBR 1	20			10	20	80			90
	NBR 2							20		
	EPDM		15		10					
	SBR			30						
ラジカル反応性樹脂	ALE	80	85	70	80			80	100	
	VE 1					80	20			10
有機過酸化物	DCP	2	2	2	2	2	2	2	2	2
炭素材料	B 1	500	500	500	500	600	500	500	500	600
シート成形性 * 1		○	○	○	○	○	○		×	○
体積固有抵抗	$m\Omega \cdot cm$	5	4	8	5	4	15	5	3	33
接触抵抗	$m\Omega \cdot cm^2$	6	5	7	6	5	18	6	8	35
熱伝導率	W/mk	15	17	14	15	15	12	17	15	8
曲げ強度	MPa	45	55	50	55	65	15	30	65	8
曲げ弾性率	GPa	14	15	12	15	20	5	12	21	0.5
曲げひずみ	%	0.5	0.5	0.7	0.6	0.5	3.5 以上	0.4	0.3	3.5以 上

\* 1 ○ : 均一シートが連続的に成形できた。

× : 全くシートにならず、粉体のままであった。

[0111]

Even if high-filled up with the carbon material, good sheet forming was made by adding the high elastomer of Mooney viscosity, as shown in Table 1. When there was no elastomer and it added 80 mass % Over the carbon material, the kneaded material became only a compound of powdered voice. In the comparative example 3, when there are many additions of an elastomer, it turns out that conductivity falls.

[0112]

[Table 2]

		実施例								
		7	8	9	10	11	12	13	14	15
エラストマー	NBR1	20	20	20	20	20	30	30	30	30
ラジカル	VE2	80	80	80	80	80				
反応性樹脂	UP						70	70	70	70
有機過酸化物	DCP	2	2	2	2	2	2	2	2	2
炭素材料	B1	500		400	400		350		300	
	B2		500			400		350		300
	UFG						100	100		
	EXP								100	100
	VGCF			50						
	CNT				50	50				
炭素材料中のホウ素含有量 (wt%)		1.3	0	1.14	1.12	0	0.89	0	0.97	0
体積固有抵抗	$m\Omega \cdot cm$	4	15	3	2	10	6	20	5	33
接触抵抗	$m\Omega \cdot cm^2$	6	20	4	3	16	8	40	6	35
熱伝導率	W/mk	15	18	12	11	11	18	19	8	8
曲げ強度	MPa	50	47	48	53	52	45	44	41	8
曲げ弾性率	GPa	10	11	11	12	12	10	11	9	1
曲げひずみ	%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6

[0113]

When boron contained in the carbon material as shown in Table 2, it turned out that a conductive high cured body is obtained.

[0114]

[Table 3]

		シートプレス成形		粉末プレス成形	
		実施例 1 6	実施例 1 7	比較例 4	比較例 5
		ロール	押出		
面精度	mm	±0. 0 4	±0. 0 4	±0. 0 8	±0. 1 2
ガス透過係数	cm <sup>2</sup> /sec	1 0 <sup>-10</sup>	1 0 <sup>-9</sup>	1 0 <sup>-6</sup>	1 0 <sup>-5</sup>

[0115]

It turned out that the plate of the separator shape for fuel cells with gas impermeability good profile irregularity (thickness accuracy) and sufficient is obtained by sheet press forming as shown in Table 3.

[0116]

[Table 4]

		実施例 1 8	実施例 1 9	比較例 6	比較例 7
体積固有抵抗	mΩ・cm	5	5	8	1 0
接触抵抗	mΩ・cm <sup>2</sup>	6	6	9	1 2
熱伝導率	W/mk	1 5	1 5	1 6	1 6

[0117]

When the sheet cured body with a double-sided slot obtained by sheet press forming was used for the separator for fuel cells as shown in Table 4, it turned out that the military requirement is fully filled.

[0118]

As mentioned above, the conductive hardenability resin composition of the purpose which could be high-filled up with the carbon material and was excellent in sheet forming nature is \*\*\*\*\* by adding the high elastomer of Mooney viscosity. By obtaining the constituent which combines high conductivity and heat dissipation nature, carrying out sheet forming of it using an extrusion machine, a roll, a calendar, etc., and hardening by press forming, if the carbon material containing boron is used as a filler, The separator for fuel cells of the large area was obtained with thin meat excellent in gas impermeability and profile irregularity.

[0119]

[Effect of the Invention]

Since the cured body is excellent in conductivity and heat dissipation nature, the conductive hardenability resin composition of this invention, Conventionally, realization can apply to a various application and parts, such as the material of the difficult field, for example, an electronics field, an electric product, a machine part, and vehicle parts, widely, and is especially useful as a raw material for separators of fuel cells, such as a polymer electrolyte fuel cell.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a figure showing the measuring method of the electrical specific resistance of

graphite powder.

[Drawing 2] It is a figure explaining the calculation method of the electrical specific resistance of graphite powder.

[Drawing 3] It is a figure showing an example of a sheet cured body with a double-sided slot.

[Drawing 4] It is a figure showing the measuring method of the contact resistance of a cured body.

[Description of Notations]

1 Electrode (+)

1' electrode (-)

2 Compression rod

3 Cradle

4 Side frame

5 Sample

6 Potential tap

11 Specimen

12 Carbon board

13 Copper plate

14 Terminal

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第3937962号  
(P3937962)

(45) 発行日 平成19年6月27日 (2007.6.27)

(24) 登録日 平成19年4月6日 (2007.4.6)

(51) Int. Cl.

F 1

CO8F 290/06 (2006.01)  
 CO8K 3/04 (2006.01)  
 CO8L 21/00 (2006.01)  
 F28F 21/02 (2006.01)  
 HO1B 1/24 (2006.01)

CO8F 290/06  
 CO8K 3/04  
 CO8L 21/00  
 F28F 21/02  
 HO1B 1/24

Z

請求項の数 16 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-220859 (P2002-220859)  
 (22) 出願日 平成14年7月30日 (2002.7.30)  
 (65) 公開番号 特開2003-176327 (P2003-176327A)  
 (43) 公開日 平成15年6月24日 (2003.6.24)  
 審査請求日 平成16年10月14日 (2004.10.14)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-237949 (P2001-237949)  
 (32) 優先日 平成13年8月6日 (2001.8.6)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002004  
 昭和電工株式会社  
 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
 (74) 代理人 100118740  
 弁理士 柿沼 伸司  
 (72) 発明者 野口 雅之  
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社 研究開発センター (川崎) 内  
 (72) 発明者 小林 智明  
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社 研究開発センター (川崎) 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が25以上であるエラストマーを2～80質量%の割合で含む硬化性樹脂組成物及び (B) 0.05質量%～10質量%のホウ素を含有する炭素材料を、(A) 成分と (B) 成分の質量比で、45～5:55～95の割合で含むことを特徴とする導電性硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

(A) 成分の硬化性樹脂組成物が、(A1) ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が25以上であるエラストマー80～2質量%、及び (A2) ラジカル反応性樹脂20～98質量%を含有する組成物であることを特徴とする請求項1に記載の導電性硬化性樹脂組成物。

10

【請求項3】

(A) 成分の硬化性樹脂組成物が、(A1) ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が25以上であるエラストマー80～2質量%、及び (A2) ラジカル反応性樹脂20～98質量%に、(A3) 有機過酸化物を、(A1+A2) 100質量部に対して0.2～10質量部含有する組成物であることを特徴とする請求項1に記載の導電性硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

(A1) 成分のエラストマーが、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエン三元共

20



重合ゴム、エチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、イソプレンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム及びブタジエンゴムからなる群より選ばれた1種、または2種類以上の組み合わせであることを特徴とする請求項2または3に記載の導電性硬化性樹脂組成物。

【請求項5】

(A1) 成分のエラストマーが、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエン三元共重合ゴム及びブタジエンゴムからなる群より選ばれる1種または2種類以上の組み合わせである請求項4記載の導電性硬化性樹脂組成物。

【請求項6】

(A2) 成分のラジカル反応性樹脂が、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アリルエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、1,2-ポリブタジエン樹脂等から選ばれる1種または2種以上の組み合わせであることを特徴とする請求項2または3に記載の導電性硬化性樹脂組成物。

【請求項7】

(B) 成分の炭素材料が、黒鉛粉末、人造黒鉛粉末、天然黒鉛粉末、膨張黒鉛粉末、炭素繊維、繊維径が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ であり繊維長が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の気相法炭素繊維、繊維径が $0.5 \sim 100 \text{nm}$ であり繊維長が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ のカーボンナノチューブ及びカーボンブラックからなる群より選ばれる1種または2種以上の組み合わせからなる材料であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性硬化性樹脂組成物。

【請求項8】

黒鉛粉末が、平均粒径 $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、格子間隔(Co値) $6.745 \text{\AA}$ 以下の黒鉛微粉である請求項7に記載の導電性硬化性樹脂組成物。

【請求項9】

(B) 成分の炭素材料が、嵩密度が $1.5 \text{g/cm}^3$ となるように加圧した状態において、加圧方向に対し直角方向の粉末電気比抵抗が $0.07 \Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の導電性硬化性樹脂組成物。

【請求項10】

請求項1ないし9のいずれかに記載の導電性硬化性樹脂組成物を用いて成形されてなることを特徴とするシート。

【請求項11】

請求項1ないし9のいずれかに記載の導電性硬化性樹脂組成物を押出機、ロール、カレンダーのいずれか1つの成形機を用いて未硬化の状態で作成形することを特徴とする未硬化シートの製造方法。

【請求項12】

請求項11に記載の製造方法により製造されてなる未硬化シート。

【請求項13】

厚さ $0.5 \sim 3 \text{mm}$ 、幅 $20 \sim 3000 \text{mm}$ である請求項12に記載の未硬化シート。

【請求項14】

請求項12または13に記載の未硬化シートをカットまたは打ち抜き、そのシートを金型内に供給し、圧縮成形機で熱硬化させることを特徴とする溝付きシート硬化体の製造方法。

【請求項15】

片面又は両面溝付き金型を用い請求項14に記載の製造方法により製造されてなる燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板。

【請求項16】

請求項12または13に記載の未硬化シートを硬化して得られる燃料電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

30

40

50

本発明は導電性と放熱性に優れた導電性硬化性樹脂組成物に関し、特に燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板及びその製造方法に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、高い導電性が必要な用途には金属や炭素材料などが用いられてきた。特に炭素材料は金属のような腐食がなく、耐熱性、潤滑性、熱伝導性、耐久性等にも優れた材料であることから、エレクトロニクス、電気化学、エネルギー、輸送機器などの分野で重要な役割を果たしてきた。そして、炭素材料と高分子材料の組み合わせによる複合材料においても、目覚ましい発展を遂げ高性能化、高機能性化の一躍を担った。特に高分子材料との複合化により成形加工性の自由度が向上したことが、導電性が要求される各分野で炭素材料が発展してきたひとつの理由である。 10

#### 【0003】

近年、環境問題、エネルギー問題の観点から燃料電池が、水素と酸素を使用して水の電気分解の逆反応で発電し、水以外の排出物がなくクリーンな発電装置として注目されているが、ここでも炭素材料と高分子材料が大きな役割を担うことができる。中でも固体高分子型燃料電池は、低温で作動するため、自動車や民生用として最も有望である。前記燃料電池は、高分子固体電解質、ガス拡散電極、触媒、セパレータから構成された単セルを積層することによって高出力の発電が達成できる。

#### 【0004】

この単セルを仕切るために用いられるセパレータは、通常、燃料ガスと酸化剤ガスが供給される溝があり、これらのガスを完全に分離できる高い気体不透過性が要求され、また、内部抵抗を小さくするために高い導電性が要求される。さらには、熱伝導性、耐久性、強度などに優れていることが要求される。 20

#### 【0005】

これらの要求を達成する目的で、従来、このセパレータは金属と炭素材料の両面から検討されてきた。金属は耐食性の問題から、表面に貴金属や炭素を被覆させる試みがされてきたが、十分な耐久性が得られず、さらに被覆にかかるコストが問題になる。

#### 【0006】

一方、炭素材料も多く検討が成され、膨張黒鉛シートをプレス成形して得られた成形品、炭素焼結体に樹脂を含浸させ硬化させた成形品、熱硬化性樹脂を焼成して得られるガラス状カーボン、炭素粉末と樹脂を混合後成形した成形品などが例として上げられる。 30

#### 【0007】

例えば、特開平8-222241号公報には、信頼性と寸法精度を確保するために炭素質粉末に結合材を加えて加熱混合後CIP成形し、次いで焼成、黒鉛化して得られた等方性黒鉛材に熱硬化性樹脂を含浸、硬化処理し、溝を切削加工によって彫るという煩雑な工程が開示されている。また、特開昭60-161144号公報には、炭素粉末または炭素繊維を含む紙に熱硬化性樹脂を含浸後、積層圧着し、焼成することが開示されている。

#### 【0008】

特開2001-68128号公報には、フェノール樹脂をセパレータ形状の金型に射出成形し、焼成することが開示されている。これらの例のように焼成処理された材料は高い導電性を示すが、焼成に要する時間が長く生産性が乏しい。そして、切削加工が必要な場合は、さらに量産性が乏しく高コストであるため、将来普及する材料としては難しい面が多い。 40

#### 【0009】

一方、量産性が高く低コストが期待できる手段としてモールド成形法が考えられているが、それに適用可能な材料としては、炭素系フィラーと樹脂のコンポジットが一般的である。例えば、特開昭58-53167号公報、特開昭60-37670号公報、特開昭60-246568号公報、特公昭64-340号公報、特公平6-22136号公報には、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂と黒鉛、カーボンからなるセパレータが、特公昭57-42157号公報には、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂とグラファイト等の導電性物質と 50

からなる双極隔離板が、特開平1-311570号公報には、フェノール樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂に膨張黒鉛及びカーボンブラックを配合してなるセパレータが開示されている。

#### 【0010】

炭素系フィラーと樹脂のコンポジットを用いたセパレータでは、高い導電性を発現させるため、炭素系フィラーの充填量を大幅に増やす必要があるが、モールド成形性を保持するために樹脂の含有量を多くするため、十分に高い導電性を得ることが困難であった。さらに、燃料電池用セパレータで特に重要な特性である厚み精度を向上させる目的で、組成物をロール等で精度の良いシートに成形してから燃料電池用セパレータ形状に硬化する試みも成されているが、炭素系フィラーを高充填すると均一なシートにならないため、マトリックスとなる樹脂の含有量を増やしていた。そのため十分な導電性や熱伝導性が発現できなかった。

10

#### 【0011】

さらに、高い導電性を得るために、成形体を1000～3000℃の高温で長時間加熱を行う焼成の工程を含むと、製造に要する時間が長くなると共に、製造工程が煩雑となってコストが上昇してしまうという問題があった。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、導電性フィラーの高充填性に優れ、かつ成形加工性に優れた導電性硬化性樹脂組成物を提供するものである。さらに、その組成物を未硬化の状態でシート状に成形し、燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板の形状に硬化せしめることによって得られる、導電性、及び放熱性に優れた燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板及びその製造方法を提供することを課題とする。

20

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らはこのような状況に鑑み、炭素系フィラーと硬化性樹脂組成物を主原料として、その硬化体が優れた導電性を有し、かつ放熱性に優れた導電性硬化性樹脂組成物の開発に鋭意取り組み、硬化性樹脂組成物中に高分子量のエラストマーを含有させることにより、炭素系フィラーを高充填でき、成形加工性に優れ、さらに未硬化の状態で均一なシートを成形できる導電性硬化性樹脂組成物及びその未硬化シートを開発した。また、ホウ素を含有する特定の炭素材料と該硬化性樹脂組成物との組合せにより、薄肉で厚み精度に優れた高導電性の燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板及びその製造方法を発明し、完成するに至った。

30

#### 【0014】

すなわち、前記目的を達成するための本発明は以下の導電性硬化性樹脂組成物とその未硬化シート、及びそれを用いた燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板とその製造法等に関する。

[1] (A) ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が25以上であるエラストマーを2～80質量%の割合で含む硬化性樹脂組成物及び (B) 0.05質量%～10質量%のホウ素を含有する炭素材料を、(A)成分と(B)成分の質量比で、45～5:55～95の割合で含むことを特徴とする導電性硬化性樹脂組成物。

40

[2] (A)成分の硬化性樹脂組成物が、(A1) ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が25以上であるエラストマー80～2質量%、及び (A2) ラジカル反応性樹脂20～98質量%を含有する組成物であることを特徴とする上記[1]に記載の導電性硬化性樹脂組成物。

[3] (A)成分の硬化性樹脂組成物が、(A1) ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が25以上であるエラストマー80～2質量%、及び (A2) ラジカル反応性樹脂20～98質量%に、(A3) 有機過酸化物を、(A1+A2) 100質量部に対して0.2～10質量部含有する組成物であることを特徴とする上記[1]に記載の導電性硬化性

50

樹脂組成物。

【0015】

〔4〕（A1）成分のエラストマーが、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエン三元共重合ゴム、エチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、イソpreneゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム及びブタジエンゴムからなる群より選ばれた1種、または2種類以上の組み合わせであることを特徴とする上記〔2〕または〔3〕に記載の導電性硬化性樹脂組成物。

〔5〕（A1）成分のエラストマーが、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエン三元共重合ゴム及びブタジエンゴムからなる群より選ばれる1種または2種類以上の組み合わせであることを上記〔4〕に記載の導電性硬化性樹脂組成物。

〔6〕（A2）成分のラジカル反応性樹脂が、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アリルエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、1, 2-ポリブタジエン樹脂等から選ばれる1種または2種以上の組み合わせであることを特徴とする上記〔2〕または〔3〕に記載の導電性硬化性樹脂組成物。

【0016】

〔7〕（B）成分の炭素材料が、黒鉛粉末、人造黒鉛粉末、天然黒鉛粉末、膨張黒鉛粉末、炭素繊維、繊維径が0.05～10μmであり繊維長が1～500μmの気相法炭素繊維、繊維径が0.5～100nmであり繊維長が0.01～10μmのカーボンナノチューブ及びカーボンブラックからなる群より選ばれる1種または2種以上の組み合わせからなる材料であることを特徴とする上記〔1〕ないし〔4〕のいずれかに記載の導電性硬化性樹脂組成物。

〔8〕黒鉛粉末が、平均粒径0.1～150μmであり、格子間隔（C<sub>o</sub>値）6.745Å以下の黒鉛微粉であることを上記〔7〕に記載の導電性硬化性樹脂組成物。

【0017】

〔9〕（B）成分の炭素材料が、嵩密度が1.5g/cm<sup>3</sup>となるように加圧した状態において、加圧方向に対し直角方向の粉末電気比抵抗が0.07Ωcm以下であることを特徴とする上記〔1〕ないし〔8〕のいずれかに記載の導電性硬化性樹脂組成物。

【0018】

〔10〕上記〔1〕ないし〔9〕のいずれかに記載の導電性硬化性樹脂組成物を用いて成形されてなることを特徴とするシート。

〔11〕上記〔1〕ないし〔9〕のいずれかに記載の導電性硬化性樹脂組成物を押出機、ロール、カレンダーのいずれか1つの成形機を用いて未硬化の状態で成形することを特徴とする未硬化シートの製造方法。

〔12〕上記〔11〕に記載の製造方法により製造されてなる未硬化シート。

【0019】

〔13〕厚さ0.5～3mm、幅20～3000mmである上記〔12〕に記載の未硬化シート。

〔14〕上記〔12〕または〔13〕に記載の未硬化シートをカットまたは打ち抜き、そのシートを金型内に供給し、圧縮成形機で熱硬化させることを特徴とする溝付きシート硬化体の製造方法。

〔15〕片面又は両面溝付き金型を用い上記〔14〕に記載の製造方法により製造されてなる燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板。

【0020】

〔16〕上記〔12〕または〔13〕に記載の未硬化シートを硬化して得られる燃料電池用セパレータ。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

10

20

30

40

50

本発明における (A) 成分の硬化性樹脂組成物中に含まれるエラストマー (A1) としては、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエン三元共重合ゴム、エチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、イソプレングム、シリコーンゴム、アクリルゴム、ブタジエンゴム、ハイスチレンゴム、クロロプレングム、ウレタンゴム、ポリエーテル系特殊ゴム、四フッ化エチレン・プロピレンゴム、エピクロロヒドリリングム、ノルボルネンゴム、ブチルゴム等の中から選ばれた1種、ないし2種類以上の組み合わせによるものが挙げられる。

#### 【0024】

中でも、耐久性、耐水性、加工性の面で、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエン三元共重合ゴム、エチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ハイスチレンゴム、ポリエーテル系特殊ゴム、エピクロロヒドリリングムが好ましく、更には、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエン三元共重合ゴム、ブタジエンゴムが好適である。

10

#### 【0025】

本発明における (A) 成分の硬化性樹脂組成物中に含まれるエラストマー (A1) はムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が25以上であり、好ましくは40以上、さらに好ましくは50以上である。ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が25以下では、炭素材料フィラーのローディング性が悪いため、炭素材料フィラーを高充填すると均一な未硬化シートを連続的に成形し難くなる。

20

#### 【0026】

ムーニー粘度の測定はJIS K6300に準拠し、ムーニー粘度測定機 AM-1 (株式会社東洋精機製作所製) を用いて測定できる。 $ML_{1+4}$  (100℃) のMはムーニー粘度を、Lはローターの形別でL型を、 $_{1+4}$ は、予熱時間の1分とローターの作動時間4分を、(100℃) は試験温度の100℃をそれぞれ表している。

#### 【0027】

本発明における (A) 成分の硬化性樹脂組成物中に含まれるラジカル反応性樹脂 (A2) としては、分子の末端にビニル基やアリル基を含有するか、主鎖に炭素-炭素不飽和二重結合や1級炭素のアルキル鎖を含む樹脂、あるいはその樹脂組成物である。例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アリルエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、1, 2-ポリブタジエン樹脂等から選ばれる1種または2種類以上の組成物が挙げられる。

30

#### 【0028】

さらに、耐熱性、耐酸性などが要求される分野では、同素環、複素環のような環式の構造を分子骨格にもつ樹脂が好ましい。例えば、ビスフェノール系の不飽和ポリエステルやビニルエステル樹脂、ノボラック型ビニルエステル樹脂、アリルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂などを含むものは、耐熱性、耐薬品性、耐熱水性を向上することができるという点で好ましい。

また、1, 2-ポリブタジエン樹脂は主鎖に二重結合を含まないことから耐熱性、耐薬品性、耐熱水性を向上することができるという点で好ましい。

40

#### 【0029】

本発明においては、(A) 成分の硬化性樹脂組成物の成分として、上記の成分 (A1)、(A2) 以外にビニル基、アリル基等の不飽和二重結合を含有するラジカル反応性モノマーを反応速度のコントロール、粘度調整、架橋密度の向上、機能付加などを目的に添加することができる。例えば不飽和脂肪酸エステル、芳香族ビニル化合物、飽和脂肪酸または芳香族カルボン酸のビニルエステル及びその誘導体、架橋性多官能モノマー等が挙げられる。

#### 【0030】

不飽和脂肪酸エステルとしては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレ

50

ート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、1-ナフチル（メタ）アクリレート、フルオロフェニル（メタ）アクリレート、クロロフェニル（メタ）アクリレート、シアノフェニル（メタ）アクリレート、メトキシフェニル（メタ）アクリレート、ビフェニル（メタ）アクリレート等のアクリル酸芳香族エステル；フルオロメチル（メタ）アクリレート、クロロメチル（メタ）アクリレート等のハロアルキル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート、アルキルアミノ（メタ）アクリレート、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エステル等がある。

10

#### 【0031】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエン等を挙げることができる。

飽和脂肪酸または芳香族カルボン酸のビニルエステル及びその誘導体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等がある。

#### 【0032】

また、架橋性多官能モノマーとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 5-ペンタジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、オリゴエステルジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、

20

#### 【0033】

2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4- $\omega$ -（メタ）アクリロイロキシピリエトキシ）フェニル）プロパン、等のジ（メタ）アクリレート；フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジメタアリル、テレフタル酸ジアリル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジアリル、1, 5-ナフタレンジカルボン酸ジアリル、1, 4-キシレンジカルボン酸アリル、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸ジアリル等の芳香族カルボン酸ジアリル類；シクロヘキサンジカルボン酸ジアリル、ジビニルベンゼン、等の二官能の架橋性モノマー；トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、

30

#### 【0034】

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリストーリルトリ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アリルイソシアヌレート、トリ（メタ）アリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルクロレンデート等の三官能の架橋性モノマー；ペンタエリストールテトラ（メタ）アクリレートのような四官能の架橋性モノマー等が挙げられる。

この中でも耐熱性、耐熱水性等を向上させるためには架橋性多官能モノマーの添加が望ましい。

40

#### 【0035】

本発明における（A）成分の硬化性樹脂組成物中に含まれる有機過酸化物（A3）としては、ジアルキルパーオキシド、アシルパーオキシド、ハイドロパーオキシド、ケトンパーオキシド、パーオキシエステル等の公知のものを用いることができる。具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサネート、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2, 2-ビス（4, 4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、

50

## 【0036】

t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルクミルパーオキサイド、p-メンタンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジブチルパーオキシヘキシ-3等が挙げられる。

## 【0037】

それらの中でも、分解温度が90℃から190℃、活性化エネルギーが30Kcal/mol以上であるものが製品の成形サイクルと強度、耐久性の面で好ましい。例えば、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルクミルパーオキサイド、p-メンタンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジブチルパーオキシヘキシ-3等が挙げられる。

## 【0038】

上記の硬化性樹脂組成物におけるエラストマー(A1)とラジカル反応性樹脂(A2)の質量比は、エラストマー80~2質量%、ラジカル反応性樹脂20~98質量%である(A1+A2を100質量%とする)。エラストマーが80質量%を越えると硬化物の導電性が低下し、2質量%未満ではシート成形性が悪くなる。好ましくはエラストマー70~5質量%、ラジカル反応性樹脂30~95質量%、さらに好ましくはエラストマー60~10質量%、ラジカル反応性樹脂40~90質量%である。

## 【0039】

硬化性樹脂組成物中に含まれる有機過酸化物(A3)は(エラストマー(A1)+ラジカル反応性樹脂(A2))の100質量部に対して、0.2~10質量部添加するのがよい。より好ましくは、0.5~8質量部、さらに好ましくは0.8~6質量部である。有機過酸化物(A3)の添加量が10質量部を越えると、有機過酸化物の分解により発生するガスが増加し、製品の気密性低下の原因となることがある。また、0.2質量部以下では、製品の架橋密度が低くなるため強度が低下し、さらに耐久性も低下する場合がある。

## 【0040】

本発明における(B)成分の炭素材料としては、黒鉛粉末、人造黒鉛粉末、天然黒鉛粉末、膨張黒鉛粉末、炭素繊維、繊維径が0.05~10μmであり繊維長が1~500μmの気相炭素繊維、繊維径が0.5~100nmであり繊維長が0.01~10μmのカーボンナノチューブ、及びカーボンブラックから選ばれる1種ないし2種以上の組み合わせからなる混合物が好ましい。

## 【0041】

更に、黒鉛粉末は平均粒径が0.1~150μm、格子間隔(Co値)が6.745Å以下の黒鉛微粉であることが望ましく、ホウ素を含有することがさらに好ましい。

ホウ素を含有する、平均粒径が0.1~150μm、格子間隔(Co値)が6.745Å以下の黒鉛微粉とは、黒鉛微粉の導電性及び樹脂への充填性を高めるために、ホウ素化合物を黒鉛化の際に添加して黒鉛化することで得られる。

ホウ素を添加しない場合、黒鉛化すると黒鉛化度(結晶化度)が下がり、格子間隔(以下「Co値」という。)が大きくなり、十分な高導電性の黒鉛粉末が得られない場合がある。

## 【0042】

また、ホウ素の含有の形態は黒鉛中にホウ素及び/またはホウ素化合物が混合されていれば構わないが、黒鉛結晶の層間に存在するもの、黒鉛結晶を形成する炭素原子の一部がホ

10

20

30

40

50

ウ素原子に置換されたものがより好適なものとして挙げられる。また、炭素原子の一部がホウ素原子に置換された場合のホウ素原子と炭素原子の結合は、共有結合、イオン結合等どのような結合様式であっても構わない。

#### 【0043】

該黒鉛微粉を得るためには、通常は先ずコークスを製造する。コークスの原料は石油系ピッチ、石炭系のピッチなどが用いられ、これらの原料を炭化してコークスとする。

#### 【0044】

コークスから黒鉛化粉末にするには一般的にコークスを粉碎後黒鉛化处理する方法、コークス自体を黒鉛化した後粉碎する方法、あるいはコークスにバインダーを加え成形、焼成した焼成品（コークス及びこの焼成品を合わせてコークス等という）を黒鉛化处理後粉碎して粉末とする方法等がある。本発明では、コークス等を粉碎後黒鉛化する方法を用いるのがよい。原料のコークス等はできるだけ結晶の発達していない方がよいので、2000℃以下、好ましくは1200℃以下で加熱処理したものが適する。

#### 【0045】

コークス等の粉末を黒鉛化处理すると結晶化が進むだけでなく、同時に粒子の表面積が小さくなり、この点においても都合がよいことを見出した。

例えばコークスを粉碎して得た平均粒径約10 $\mu$ mのコークス粉末の比表面積は約14m<sup>2</sup>/gであるが、これを2800℃以上で黒鉛化すると、比表面積は2m<sup>2</sup>/g～3m<sup>2</sup>/gとなる。

#### 【0046】

しかし、黒鉛化してから粉碎した場合には、粒径によっても異なるが、少なくとも5m<sup>2</sup>/g以上、場合によっては10m<sup>2</sup>/g以上になる。これに比較して、粉碎後に黒鉛化する方法では、黒鉛化するとき炭素原子が再配列され、また高温で表面の一部が蒸発することによって、表面が清浄あるいは平滑化されたため、比表面積が低下すると考えられる。

#### 【0047】

コークス等の粉碎には、高速回転粉碎機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、攪拌ミル（ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニユラーミル）等が使用できる。また、微粉碎機のスクリーンミル、ターボミル、スーパーミクロンミル、ジェットミルでも条件を選定することによって使用可能である。これらの粉碎機を用いてコークス等を粉碎し、その際の粉碎条件の選定、及び必要により粉末を分級し、平均粒径が0.1 $\mu$ m～150 $\mu$ mの範囲に入るようにするのがよい。好ましくは粒径が0.1 $\mu$ m以下及び／または150 $\mu$ mを超える粒子を実質的に除去し、これらの粒子が各々5質量%以下、好ましくは1質量%以下になるようにする。

#### 【0048】

本発明における黒鉛粉末は、ホウ素を含有することが好ましく、粒度は、平均粒径で0.1 $\mu$ m～150 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは1 $\mu$ m～100 $\mu$ m、さらに好ましくは5 $\mu$ m～80 $\mu$ mである。粒径は、レーザー回折散乱法で測定した。具体的には、サンプル50mgを秤量し、50mlの蒸留水に添加し、更に2% Triton（界面活性剤）水溶液0.2mlを加えて3分間超音波分散させた後、日機装株式会社製のマイクロトラックHRA装置で測定したものである。

#### 【0049】

コークス粉末等を分級する方法としては、分離が可能であれば何れでもよいが、例えば、篩分方や強制渦流型遠心分級機（ミクロンセパレーター、ターボプレックス、ターボクラシファイアー、スーパーセパレーター）、慣性分級機（改良型バーチュアルインパクター、エルボジェット）等の気流分級機が使用できる。また湿式の沈降分離法や遠心分級法等も使用可能である。

#### 【0050】

更に、本発明の黒鉛粉末を得るために、黒鉛化处理前のコークス等の粉末にホウ素源とし

10

20

30

40

50



てB単体、 $H_3BO_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $B_4C$ 、BN等を添加し、良く混合して黒鉛化する。ホウ素化合物の混合が不均一だと、黒鉛粉末が不均一になるだけでなく、黒鉛化時に焼結する可能性が高くなる。均一に混合させるために、これらのホウ素源は $50\mu m$ 以下、好ましくは $20\mu m$ 以下程度の粒径を有する粉末にしてコークス等の粉末に混合することが好ましい。

#### 【0051】

また、ホウ素源を含むコークス等の粉末の黒鉛化温度は高い方が好ましいが、装置等の制約があるので、 $2500\sim 3200^\circ C$ の範囲が好ましい。黒鉛化方法は、粉末を黒鉛ルツボに入れ直接通電するアチソン炉を用いる方法、黒鉛発熱体により粉末を加熱する方法等を用いることができる。

10

#### 【0052】

本発明のホウ素含有の黒鉛粉末は、できるだけ結晶性がよいものが望ましく、六角網面層が積み重なった黒鉛構造の $C_o$ 値は $6.745\text{ \AA}$ 以下が望ましく、より好ましくは $6.730\text{ \AA}$ 以下、さらに好ましくは $6.720\text{ \AA}$ 以下である。このように黒鉛粉末の結晶化を高めることにより硬化体の電気比抵抗を下げることもできる。

#### 【0053】

膨張黒鉛粉末は例えば、天然黒鉛、熱分解黒鉛等高度に結晶構造が発達した黒鉛を、濃硫酸と硝酸との混液、濃硫酸と過酸化水素水との混液の強酸化性の溶液に浸漬処理して黒鉛層間化合物を生成させ、水洗してから急速加熱して、黒鉛結晶のC軸方向を膨張処理することによって得られた粉末や、それを一度シート状に圧延したものを粉碎した粉末である。

20

#### 【0054】

炭素繊維としては、重質油、副生油、コールタール等から作られるピッチ系と、ポリアクリロニトリルから作られるPAN系が挙げられる。

#### 【0055】

気相法炭素繊維は、例えばベンゼン、トルエン、天然ガス等の有機化合物を原料に、フェロセン等の遷移金属触媒の存在下で、水素ガスとともに $800\sim 1300^\circ C$ で熱分解反応させることによって得られる。さらに、その後約 $2500\sim 3200^\circ C$ で黒鉛化処理することが好ましい。より好ましくは、ホウ素、炭化ホウ素、ベリリウム、アルミニウム、ケイ素等の黒鉛化触媒とともに約 $2500\sim 3200^\circ C$ で黒鉛化処理する。

30

#### 【0056】

本発明においては、繊維径が $0.05\sim 10\mu m$ 、繊維長が $1\sim 500\mu m$ の気相法炭素繊維を用いることが好ましく、より好ましくは繊維径が $0.1\sim 5\mu m$ 、繊維長が $5\sim 50\mu m$ であり、さらに好ましくは繊維径が $0.1\sim 0.5\mu m$ 、繊維長が $10\sim 20\mu m$ である。

#### 【0057】

カーボンナノチューブとは、近年その機械的強度のみでなく、電界放出機能や、水素吸蔵機能が産業上注目され、さらに磁気機能にも目が向けられ始めている。この種のカーボンナノチューブは、グラファイトウィスカー、フィラメンタスカーボン、グラファイトファイバー、極細炭素チューブ、カーボンチューブ、カーボンフィブリル、カーボンマイクロチューブ、カーボンナノファイバーなどとも呼ばれている。カーボンナノチューブにはチューブを形成するグラファイト膜が一層である単層カーボンナノチューブと、多層である多層カーボンナノチューブがある。本発明ではどちらも使用可能であるが、好ましくは単層カーボンナノチューブを用いた方がより高い導電性や機械的強度の硬化体を得られる。

40

#### 【0058】

カーボンナノチューブは、例えば、コロナ社出版「カーボンナノチューブの基礎」に記載(P23～P57、1998年発行)のアーク放電法、レーザ蒸発法及び熱分解法などにより作製し、さらに純度を高めるために水熱法、遠心分離法、限外ろ過法、及び酸化法等により精製することによって得られる。より好ましくは、不純物を取り除くために $2500\sim 3200^\circ C$ の不活性ガス雰囲気中で高温処理する。さらに好ましくは、ホウ素、炭

50

化ホウ素、ベリリウム、アルミニウム、ケイ素等の黒鉛化触媒とともに、不活性ガス雰囲気中、約2500～3200℃で高温処理する。

#### 【0059】

本発明においては、繊維径が0.5～100nm、繊維長が0.01～10μmのカーボンナノチューブを用いることが好ましく、より好ましくは繊維径が1～10nm、繊維長が0.05～5μmであり、さらに好ましくは繊維径が1～5nm、繊維長が0.1～3μmである。

#### 【0060】

本発明における気相法炭素繊維とカーボンナノチューブの繊維径、及び繊維長は電子顕微鏡により測定することができる。

10

#### 【0061】

カーボンブラックとしては、天然ガス等の不完全燃焼、アセチレンの熱分解により得られるケッチェンブラック、アセチレンブラック、炭化水素油や天然ガスの不完全燃焼により得られるファーンেসカーボン、天然ガスの熱分解により得られるサーマルカーボン等が挙げられる。

#### 【0062】

本発明における(B)成分の炭素材料は、嵩密度を1.5g/cm<sup>3</sup>としたときの加圧方向に対して、直角方向の粉末電気比抵抗ができるだけ低いことが望ましく、0.07Ωcm以下であることが好ましく、さらに0.01Ωcm以下であることがより好ましい。炭素材料の電気比抵抗が0.07Ωcmを超えると、硬化性樹脂との組成物を硬化して得られる硬化体の導電性が低くなり、所望の硬化体を得られない。

20

#### 【0063】

この黒鉛粉末の電気比抵抗の測定法は図1および図2に示す。図1において1、1'は銅板からなる電極(+)および電極(-)、2は樹脂からなる圧縮ロッド、3は受け台、4は側枠で、いずれも樹脂からなる。5は試料の黒鉛粉末である。6は試料の下端で、紙面に垂直方向の中央部に設けられている電圧測定端子である。

#### 【0064】

この図1および図2に示す四端子法を用いて、以下のようにして試料の電気比抵抗を測定する。試料を圧縮ロッド2により圧縮する。電極(+)1より電極(-)1'へ電流(I)を流す。端子6により端子間の電圧(V)を測定する。このとき電圧は試料を圧縮ロッドにより嵩密度1.5g/cm<sup>3</sup>としたときの値を用いる。試料の電気抵抗(端子間)をR(Ω)とするとR=V/Iとなる。これから $\rho = R \cdot S / L$ により電気比抵抗を求めることができる〔 $\rho$ :電気比抵抗、S=試料の通電方向、即ち加圧方向に対し、直角方向の断面積(cm<sup>2</sup>)、Lは端子6間の距離(cm)である。〕。実際の測定では試料は直角方向の断面は横が約1cm、縦(高さ)が0.5cm～1cm、通電方向の長さ4cm、端子間の距離(L)は1cmである。

30

#### 【0065】

また、本発明の(B)成分の炭素材料にホウ素を含む場合には、炭素材料中に0.05質量%～10質量%含まれることが好ましい。ホウ素量が0.05質量%未満では、目的とする高導電性の黒鉛粉末が得られないことがあり、好ましくない。ホウ素量が10質量%を超えて含まれていても、炭素材料の導電性向上の改善効果は小さく、好ましくない。

40

#### 【0066】

ホウ素を含有させる方法としては、本発明のホウ素含有黒鉛微粉を単独で用いるか、他の炭素材料とブレンドすることによって含有させることができる。また、人造黒鉛、天然黒鉛、炭素繊維、気相法炭素繊維(VGCF)、カーボンナノチューブ(CNT)等の単品、あるいは混合物にホウ素源として、B単体、B<sub>4</sub>C、BN、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>等を添加し、よく混合して約2500～3200℃で黒鉛化処理することによって含有させることができる。

#### 【0067】

本発明の硬化性樹脂組成物(A)と炭素材料(B)は、質量比で、70～5:30～95

50

の割合である。(A)成分の添加量が70質量%を超え、(B)炭素材料が30質量%未満になると、硬化体の導電性が低くなる。(A)成分と(B)成分の割合はより好ましくは質量比で45~55:55~95、さらに好ましくは質量比で20~10:80~90の割合である。

#### 【0068】

さらに本発明の導電性硬化性樹脂組成物には、硬度、強度、導電性、成形性、耐久性、耐候性、耐水性等を改良する目的で、ガラスファイバー、無機繊維フィラー、有機繊維、紫外線安定剤、酸化防止剤、消泡剤、レベリング剤、離型剤、滑剤、撥水剤、増粘剤、低収縮剤、親水性付与剤、架橋助剤等の添加剤を添加できる。

#### 【0069】

本発明の導電性硬化性樹脂組成物を得るには、上記各成分をロール、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー等の樹脂分野で一般的に用いられている混合機、混練機を使用し、硬化が開始しない温度で一定に保ちながら、なるべく均一に混合させるのが好ましい。また、有機過酸化物を添加する場合は、その他の全ての成分を均一に混合してから、最後に有機過酸化物を加えて混合するのがよい。

#### 【0070】

得られた導電性硬化性樹脂組成物は、厚み精度の良い燃料電池用セパレータを得るために、押出機、ロール、カレンダー等を用いて硬化が始まらない温度で所定の厚み、幅のシートに一度成形する。例えば、押出機を用いる場合は、粉末または塊状の導電性硬化性樹脂組成物を、温度が60℃から100℃に保たれたシート成形用ダイス付き押出機に投入し、押出し成形した後、コンベア等で引取る。

#### 【0071】

より厚みを精度良く成形するためには、押出機で成形後、ロールやカレンダーで圧延することが好ましい。シート中のボイドやエアーをなくすためには、真空状態で押出成形することが好ましい。ロールを用いる場合は、粉末または塊状の導電性硬化性樹脂組成物を温度20℃から100℃に保たれた等速で回転する2本ロールに投入し、シート化した後、コンベア等で引取る。より厚みを精度良く成形するためには、シート化後、さらにロールやカレンダーで圧延する事が好ましい。

#### 【0072】

本発明の導電性硬化性樹脂組成物から得られる導電性硬化樹脂製品は、限定されるものではないが、特に燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板等の作製を目的として開発されたものであり、燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板に有用である。

#### 【0073】

上記の如くして得られたシートから燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板を作製する場合、例えば、得られたシートを目的の大きさにカットまたは、打ち抜き、そのシートを両面溝付きの金型内に1枚、または2枚以上並列に並べるか、重ねて挿入し、圧縮成形機で熱硬化することによって、燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板を得る。欠陥のない良品を得るためには、硬化の際にキャビティ内を真空にすることが好ましい。硬化後は製品の反りを矯正するために、10~50℃に制御された押さえ板で、3MPa以上で加圧して冷却することが好ましい。

#### 【0074】

硬化の条件としては、組成物の種類に応じて最適温度を選定、探索することが重要である。例えば、120~200℃の温度範囲で、30秒間~1200秒間という範囲で適宜決定することができる。また、硬化後、150~200℃の温度範囲で10分間~600分間アフターキュアを施すことによって完全な硬化を実施し得る。アフターキュアは5MPa以上に加圧して行うことによって製品の反りを抑制できる。

#### 【0075】

本発明において、燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板としては、それぞれ要求特性を満足する性能を有するものであれば特に限定はないが、以下に述べる特

10

20

30

40

50

性を有するものが好ましい。すなわち、体積固有抵抗は  $2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  以下が好ましく、より好ましくは  $8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  以下であり、特に燃料電池用セパレータ用途には  $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  以下が好適に用いられる。接触抵抗は  $2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^2$  以下が好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^2$  以下であり、とりわけ  $7 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$  以下が好適である。

#### 【0076】

熱伝導率は  $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以上が好ましく、より好ましくは  $4.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以上であり、とりわけ  $10 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以上が好適である。また、燃料電池用セパレータとして重要な特性値である通気率は  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  以下が好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$  以下であり、とりわけ  $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$  以下が好適である。 10

#### 【0077】

図3に両面溝つきシートの例を示した。このような両面溝付シート硬化体を用いて燃料電池を構成することは一般に行われており説明を必要としない（例えば、特開昭58-53167号公報）。

#### 【0078】

本発明の導電性硬化性樹脂組成物は、炭素材料を高充填されても連続的なシートを成形できるため、厚み精度を要求される分野、例えばエレクトロニクス関連の複合材料等として最適である。さらに、その硬化体は、黒鉛の導電性や熱伝導性を限りなく再現でき、耐熱性、耐食性、成形精度等に優れる点で極めて高性能なものが得られるため、エレクトロニクス分野、電機、機械、車輛などの各種部品等の各用途に有用であり、特に、燃料電池用セパレータ、電池用集積体、電極または放熱板等の材料に好適な材料として挙げられる。 20

#### 【0079】

##### 【実施例】

以下に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は実施例になんら限定されるものではない。

#### 【0080】

用いた材料を以下に示す。

##### (A) 成分 (硬化性樹脂組成物)

##### A1: エラストマー

NBR1 (アクリロニトリルブタジエンゴム; 日本ゼオン株式会社製 Nipol DN 003、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃): 78) 30

NBR2 (アクリロニトリルブタジエンゴム; 日本ゼオン株式会社製 Nipol 1312、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃): 液状のため測定不可能)

EPDM (エチレンプロピレンジエンゴム; 日本合成ゴム株式会社製 EP25、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃): 90)

SBR (スチレンブタジエンゴム; 日本合成ゴム株式会社製 SL574、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃): 64)

#### 【0081】

##### A2: ラジカル反応性樹脂

ALE (アリルエステル樹脂; 昭和電工株式会社製 AA101) 40

VE1 (ビニルエステル樹脂; 昭和高分子株式会社製、試作品、フェノールノボラック系ジアリルフタレート5重量%含有; 粘度  $2.1 (\text{Pa} \cdot \text{sec})$ , 80℃)

VE2 (ビニルエステル樹脂; 昭和高分子株式会社製 H-600)

UP (不飽和ポリエステル樹脂; 日本ユピカ株式会社製 ユピカ5836)

#### 【0082】

##### A3: 有機過酸化物

DCP (ジクミルパーオキサイド; 日本油脂株式会社製 パークミルD)

##### (B) 成分 (炭素材料)

B1: ホウ素含有黒鉛微粉は以下の方法で得た。

#### 【0083】

非針状コークス（然か焼品）である新日鉄化学（株）製LPC-Sコークス（以下「コークスA」という。）をパルペライザー〔ホソカワミクロン（株）製〕で2mm～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。

#### 【0084】

その後、分級により所望の粒径に調整した。5 $\mu$ m以下の粒子除去は、ターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）を用い、気流分級を行った。この調整した微粉碎品の一部14.4kgに炭化ホウ素（B<sub>4</sub>C）0.6kgを加え、ヘンシェルミキサーにて800rpmで5分間混合した。これを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛ヒーターを用いた黒鉛化炉に入れて2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。得られた黒鉛微粉は平均粒径20.5 $\mu$ m、格子間隔（Co値）6.716Å、B含有量1.3質量%であった。

10

#### 【0085】

B2：ホウ素を含まない黒鉛微粉は以下の方法で得た。  
コークスAをパルペライザーで2mm～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミルで微粉碎した。その後、分級により所望の粒径に調整した。5 $\mu$ m以下の粒子除去は、ターボクラシファイアーを用い、気流分級を行った。これを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛ヒーターを用いた黒鉛化炉に入れて2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し黒鉛微粉を得た。得られた黒鉛微粉は平均粒径20.5 $\mu$ m、格子間隔（Co値）6.758Å、B含有量0質量%であった。

20

#### 【0086】

UFG：人造黒鉛；昭和電工株式会社製 UFG30  
EXP：膨張黒鉛；日本黒鉛工業株式会社製 EXP-50EL  
VGCF（昭和電工株式会社登録商標）：気相法炭素繊維；昭和電工株式会社製 VGCF-G（繊維径0.1～0.3 $\mu$ m、繊維長10～50 $\mu$ m）  
CNT：カーボンナノチューブは以下の方法で得た。

#### 【0087】

直径6mm、長さ50mmのグラファイト棒に、先端から中心軸に沿って直径3mm、深さ30mmの穴をあけ、この穴にロジウム（Rh）：白金（Pt）：グラファイト（C）を重量比率1：1：1の混合粉末として詰め込み、陽極を作製した。一方、99.98%純度のグラファイトからなる、直径13mm、長さ30mmの陰極を作製した。

30

#### 【0088】

これらの電極を反応容器に対向配置し、直流電源に接続した。そして、反応容器内を純度99.9%のヘリウムガスで置換し、直流アーク放電を行った。その後、反応容器内壁に付着した煤（チャンバー煤）と陰極に堆積した煤（陰極煤）を回収した。反応容器中の圧力と電流は、600Torrと70Aで行った。反応中は、陽極と陰極間のギャップが常に1～2mmになるように操作した。

#### 【0089】

回収した煤は、水とエタノールが1：1の混合溶媒中に入れ超音波分散させ、その分散液を回収して、ロータリエバポレーターで溶媒を除去した。そして、その試料を陽イオン界面活性剤である塩化ベンザルコニウムの0.1%水溶液中に超音波分散させた後、5000rpmで30分間遠心分離して、その分散液を回収した。さらに、その分散液を350℃の空气中で5時間熱処理することによって精製し、繊維径が1～10nm、繊維長が0.05～5 $\mu$ mのカーボンナノチューブを得た。

40

#### 【0090】

硬化体の物性の測定方法を以下に示す。

体積固有抵抗：

JIS K7194に準拠し、四探針法により測定した。

50

## 【0091】

接触抵抗値：

図4に示した装置により試験片21 (20 mm×20 mm×2 mm) と炭素板22 (1.5×10<sup>-3</sup> Ω cm、20 mm×20 mm×1 mm) を接触させ、それを銅板23ではさみ、98 Nの荷重を加える。そして、1 Aの定電流を貫通方向に流して、試験片21と炭素板22の界面に端子24を接触させて電圧を測定することによって抵抗値を計算した。その値に、接触している断面積を積算して接触抵抗値とした。

## 【0092】

曲げ強度、曲げ弾性率及び曲げひずみ：

JIS K 6911に準拠し、試験片をスパン間隔64 mm、曲げ速度2 mm/minの条件で3点式曲げ強度測定法により測定した。試験片サイズは100×10×1.5 mmで行った。

## 【0093】

熱伝導率：

レーザーフラッシュ法 (t<sub>1/2</sub>法、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置 LF/TCM FA 8510B 理学電気社製) により、試験片 (φ10 mm、厚さ1.7 mm) を温度80℃、真空中、照射光ルビレーザ光 (励起電圧2.5 kV) の条件で測定した。

## 【0094】

気体透過率：

JIS K 7126 A法に準拠し、23℃でHeガスをを用いて測定した。

## 【0095】

シート成形性：

10インチの2本ロールを用いて、ロール温度60℃、ロールのギャップ幅2 mm、回転数15 rpmの条件で、硬化性導電性樹脂組成物を投入してシート成形し、その成形性と外観を評価した。

## 【0096】

炭素材料中のホウ素含有量：

誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) (セイコー電子製 SPQ9000) を用いて測定した。

## 【0097】

面精度：

シート硬化体の表面を均等に16分割し、夫々の中心点をマイクロメーターにて測定し、それらの平均より算出した。

## 【0098】

実施例1～15

実施例1～15は加圧式ニーダー (容量：1 L) を用いて、温度70℃、回転数40 rpmの条件で、まずエラストマー成分を投入し1分間素練りを行った。次にラジカル反応性樹脂と炭素材料を投入して5分間混練し、その後DCPを投入して2分間混練した。組成物はニーダー容量の80 vol%充填されるようにその全量を調整した。混練後、その組成物を10インチの2本ロールを用いて、ロール温度60℃、ロールのギャップ幅2 mm、回転数15 rpmの等速回転の条件で、厚さ2 mmのシートを成形し、100×100×1.5 mmの平板ができる金型にそのシートをカットして投入し、50 t圧縮成形機を用いて、金型温度170℃、30 MPaの加圧下で5分間硬化して硬化体を得た。

## 【0099】

比較例1～2

比較例1～2は、加圧式ニーダー (容量：1 L) を用いて、温度70℃、回転数40 rpmの条件で、まずエラストマー成分を投入し1分間素練りを行った。次にラジカル反応性樹脂と炭素材料を投入して5分間混練し、その後DCPを投入して2分間混練した。組成物はニーダー容量の80 vol%充填されるようにその全量を調整した。その混練物を1

00×100×1.5mmの平板ができる金型に投入し、50t圧縮成形機を用いて、金型温度170℃、30MPaの加圧下で5分間硬化して硬化体を得た。

【0100】

#### 比較例 3

比較例3は加圧式ニーダー（容量：1L）を用いて、温度70℃、回転数40rpmの条件で、まずエラストマー成分を投入し1分間素練りを行った。次にラジカル反応性樹脂と炭素材料を投入して5分間混練し、その後DCPを投入して2分間混練した。組成物はニーダー容量の80vol%充填されるようにその全量を調整した。混練後、その組成物を10インチの2本ロールを用いて、ロール温度60℃、ロールのギャップ幅2mm、回転数15rpmの等速回転の条件で、厚さ2mmのシートを成形し、100×100×1.5mmの平板ができる金型にそのシートをカットして投入し、50t圧縮成形機を用いて、金型温度170℃、30MPaの加圧下で5分間硬化して硬化体を得た。

10

【0101】

#### 実施例 16

まず実施例1で用いた組成物を、10インチの2本ロールを用いて、ロール温度60℃、ロールのギャップ幅1.7mm、回転数15rpmの等速回転の条件で、厚さ1.7mmの未硬化シートを成形し、280×200のサイズにカットした。次に280×200×1.5mmのサイズで1mmピッチの溝が両面にできる平板を成形できる金型に、そのシートを投入し、500t圧縮成形機を用いて、金型温度170℃、60MPaの加圧下で3分間硬化して両面溝付きシート硬化体を得た。

20

【0102】

#### 実施例 17

まず実施例1で用いた組成物を、60φ単軸押出機を用いて温度60～90℃、回転数40rpmの条件で、厚さ1.8mm、幅70mmの未硬化シートを押出成形し、200×70のサイズにカットした。次に280×200×1.5mmのサイズで1mmピッチの溝が両面にできる平板を成形できる金型にそのシートを並列に4枚並べて投入し、500t圧縮成形機を用いて、金型温度170℃、60MPaの加圧下で3分間硬化して両面溝付きシート硬化体を得た。

【0103】

【0104】

30

#### 比較例 4

実施例1で用いた組成物を、冷却型ウィレーミル（吉田製作所製）を用いて粉碎し、その粉末280×200×1.5mmのサイズで1mmピッチの溝が両面にできる平板を成形できる金型にカットしたシートを並列に並べて投入し、500t圧縮成形機を用いて、金型温度170℃、60MPaの加圧下で3分間硬化して両面溝付きシート硬化体を得た。

【0105】

#### 比較例 5

比較例2で得た組成物を、冷却型ウィレーミル（吉田製作所製）を用いて粉碎し、その粉末280×200×1.5mmのサイズで1mmピッチの溝が両面にできる平板を成形できる金型にカットしたシートを並列に並べて投入し、500t圧縮成形機を用いて、金型温度170℃、60MPaの加圧下で3分間硬化して両面溝付きシート硬化体を得た。

40

【0106】

#### 実施例 18

実施例18は実施例16の両面溝付きシート硬化体を燃料電池用セパレータに用いた場合の物性を測定した。

【0107】

#### 実施例 19

実施例19は実施例17の両面溝付きシート硬化体を燃料電池用セパレータに用いた場合の物性を測定した。

【0108】

50

比較例 6

比較例 6 は比較例 4 の両面溝付きシート硬化体を燃料電池用セパレータに用いた場合の物性を測定した。

【0109】

比較例 7

比較例 7 は比較例 5 の両面溝付きシート硬化体を燃料電池用セパレータに用いた場合の物性を測定した。

【0110】

【表 1】

		実施例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
エラストマー	NBR 1	20			10	20	80			90
	NBR 2							20		
	EPDM		15		10					
	SBR			30						
ラジカル反応性樹脂	ALE	80	85	70	80			80	100	
	VE 1					80	20			10
有機過酸化物	DCP	2	2	2	2	2	2	2	2	2
炭素材料	B 1	500	500	500	500	600	500	500	500	600
シート成形性	* 1	○	○	○	○	○	○		×	○
体積固有抵抗	$m\Omega \cdot cm$	5	4	8	5	4	15	5	3	33
接触抵抗	$m\Omega \cdot cm^2$	6	5	7	6	5	18	6	8	35
熱伝導率	W/mk	15	17	14	15	15	12	17	15	8
曲げ強度	MPa	45	55	50	55	65	15	30	65	8
曲げ弾性率	GPa	14	15	12	15	20	5	12	21	0.5
曲げひずみ	%	0.5	0.5	0.7	0.6	0.5	3.5 以上	0.4	0.3	3.5以 上

\*1 ○：均一シートが連続的に成形できた。

×：全くシートにならず、粉体のままであった。

【0111】

表 1 に示すとおり、ムーニー粘度の高いエラストマーを添加することにより、炭素材料を高充填しても良好なシート成形ができた。エラストマーがない場合、炭素材料を 80 質量 % 越えて添加すると、その混練物は粉末状態のコンパウンドにしかならなかった。また、比較例 3 ではエラストマーの添加量が多いと導電性が低下することがわかる。

【0112】

【表 2】



		実施例								
		7	8	9	10	11	12	13	14	15
エラストマー	NBR1	20	20	20	20	20	30	30	30	30
ラジカル	VE2	80	80	80	80	80				
反応性樹脂	UP						70	70	70	70
有機過酸化物	DCP	2	2	2	2	2	2	2	2	2
炭素材料	B1	500		400	400		350		300	
	B2		500			400		350		300
	UFG						100	100		
	EXP								100	100
	VGCF			50						
	CNT				50	50				
炭素材料中のホウ素含有量 (wt%)		1.3	0	1.14	1.12	0	0.89	0	0.97	0
体積固有抵抗	$m\Omega \cdot cm$	4	15	3	2	10	6	20	5	33
接触抵抗	$m\Omega \cdot cm^2$	6	20	4	3	16	8	40	6	35
熱伝導率	W/mk	15	16	12	11	11	18	19	8	8
曲げ強度	MPa	50	47	48	53	52	45	44	41	8
曲げ弾性率	GPa	10	11	11	12	12	10	11	9	1
曲げひずみ	%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6

## 【0113】

表2に示すとおり、炭素材料中にホウ素が含有すると、高い導電性の硬化体を得られることがわかった。

## 【0114】

## 【表3】

10

20

30

40

		シートプレス成形		粉末プレス成形	
		実施例 16	実施例 17	比較例 4	比較例 5
		ロール	押出		
面精度	mm	±0.04	±0.04	±0.08	±0.12
ガス透過係数	cm <sup>2</sup> /sec	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>

10

## 【0115】

表3に示すとおり、シートプレス成形によって、面精度（厚み精度）が良く、ガス不透過性が高い燃料電池用セパレータ形状の平板が得られることがわかった。

## 【0116】

## 【表4】

		実施例 18	実施例 19	比較例 6	比較例 7
体積固有抵抗	mΩ・cm	5	5	8	10
接触抵抗	mΩ・cm <sup>2</sup>	6	6	9	12
熱伝導率	W/mk	15	15	16	16

20

## 【0117】

表4に示すとおり、シートプレス成形によって得られた両面溝付きシート硬化体を燃料電池用セパレータに用いた場合、十分に要求性能を満たしていることがわかった。

## 【0118】

上記のように、ムーニー粘度の高いエラストマーを添加することによって、炭素材料を高充填でき、かつシート成形性に優れた目的の導電性硬化性樹脂組成物が得られた。さらに、ホウ素を含有する炭素材料を充填材として用いれば、高い導電性と放熱性を兼ね備えた組成物が得られ、それを押出機、ロール、カレンダー等を用いてシート成形し、プレス成形によって硬化することによって、ガス不透過性、面精度に優れた、薄肉で大面積の燃料電池用セパレータが得られた。

30

## 【0119】

## 【発明の効果】

本発明の導電性硬化性樹脂組成物は、その硬化体が導電性、放熱性に優れているので、従来実現が困難であった領域の材料、例えば、エレクトロニクス分野、電気製品、機械部品、車輛部品などの各種用途・部品に広く適用可能であり、特に固体高分子型燃料電池等の燃料電池のセパレータ用素材として有用である。

40

## 【図面の簡単な説明】

【図1】黒鉛粉末の電気比抵抗の測定方法を表す図である。

【図2】黒鉛粉末の電気比抵抗の計算方法を説明する図である。

【図3】両面溝つきシート硬化体の一例を示す図である。

【図4】硬化体の接触抵抗の測定方法を表す図である。

## 【符号の説明】

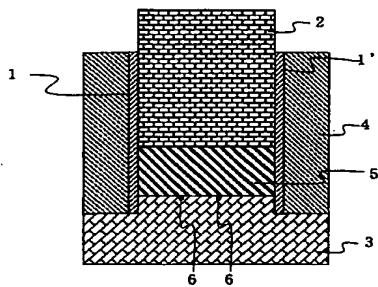
1 電極（+）

1' 電極（-）

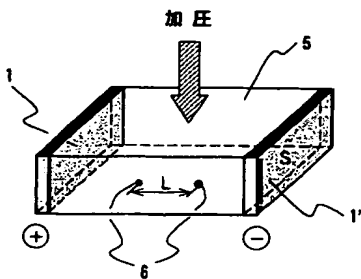
50

- 2 圧縮ロッド
- 3 受け台
- 4 側枠
- 5 試料
- 6 電圧測定端子
- 1 1 試験片
- 1 2 炭素板
- 1 3 銅板
- 1 4 端子

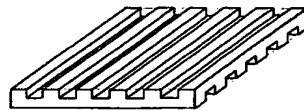
【図 1】



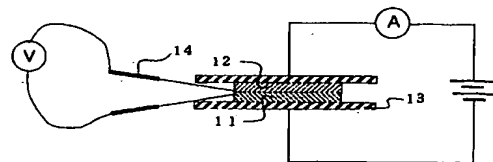
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

F I

H 0 1 M 8/02 (2006.01)

H 0 1 M 8/02

B

H 0 1 M 8/10 (2006.01)

H 0 1 M 8/10

(72) 発明者 飯野 匡

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社 研究開発センター (川崎) 内

審査官 小野寺 務

(56) 参考文献 特開平11-012555 (JP, A)

特開2000-281933 (JP, A)

特開2002-164063 (JP, A)

特開2000-239488 (JP, A)

特開2000-234055 (JP, A)

特開2000-017179 (JP, A)

特開平09-157451 (JP, A)

特開2002-273748 (JP, A)

特開2001-151833 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl., DB名)

C08F283/01

C08F290/00-290/14

C08F299/00-299/08

C08K 3/04

C08L 21/00

F28F 21/02

H01B 1/24

H01M 8/02

H01M 8/10